

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPIRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Síntese, caracterização e aplicações de materiais
reciclados a partir de baterias íon-Li exauridas**

**Synthesis, characterization and applications of recycled materials from
spent lithium ion batteries**

VITOR CEZAR BROETTO PEGORETTI

TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA

**VITÓRIA
2018**

VITOR CEZAR BROETTO PEGORETTI

Síntese, caracterização e aplicações de materiais reciclados a partir de baterias íon-Li exauridas

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Química

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Eletroquímica Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas

Vitória

2018

Síntese, caracterização e aplicações de materiais reciclados a partir de baterias íon-Li exauridas

VITOR CEZAR BROETTO PEGORETTI

**Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Espírito Santo e devidamente corrigido de
acordo com o parecer da banca avaliadora como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química.**

Aprovado em __/__/__

Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr(a). Maria de Fátima Fontes Lelis
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Demetrius Profeti
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Rafael de Queiroz Ferreira
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Luiz Carlos Pimentel Almeida
Instituto Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Agosto de 2018

“Penso que cumprir a vida

Seja simplesmente

Compreender a marcha

E ir tocando em frente”

Almir Sater

Agradecimentos

A Deus, por tudo!

A minha esposa Fernanda, que está comigo desde meu TCC, por ser tão presente em minha vida.

Ao Prof. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas pela orientação, pelos grandes ensinamentos e pela confiança.

Aos meus pais, pelos valores a mim transmitidos, por me fazerem ser quem eu sou.

A Prof^a. Maria de Fátima Fontes Lelis pela amizade e por contribuir com esse trabalho.

A coordenação e aos funcionários do Programa de Pós-Graduação em Química da UFES (PPGQUI-UFES).

A Prof^a. Sonia Biaggio (DQUI-UFSCAR), pela disponibilidade em ceder o espaço físico do laboratório para as medidas eletroquímicas.

Aos professores Luiz Carlos Pimentel Almeida, Demetrius Profeti e Rafael de Queiroz Ferreira por aceitarem participar da banca e contribuírem com o trabalho.

Aos colegas do PPGQUI que me acompanharam nessa jornada.

A todos aqueles que me ajudaram e por algum motivo não mencionei aqui.

Resumo

Neste trabalho, foram realizadas duas rotas hidrometalúrgicas para realizar a reciclagem de baterias de íons Li. Na rota A, o cobalto é recuperado de uma bateria de notebook a partir de um cátodo do tipo LiCoO_2 . O processo de lixiviação foi realizado utilizando ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, sob agitação e aquecimento. Após a filtração do lixiviado, o hidróxido de cobalto é precipitado utilizando hidróxido de potássio. Hidróxido de cobalto e carbonato de lítio foram misturados e levados a um forno mufla a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h. O produto final foi caracterizado por difração de raios-X (DRX) e espectroscopia Raman com imagem constatando-se que se trata do HT- LiCoO_2 (grupo espacial $R\bar{3}m$). O material foi submetido a testes de voltametria cíclica que comprovaram a entrada e saída dos íons Li^+ da estrutura do HT- LiCoO_2 . Teste de carga e descarga galvanostática a uma densidade de corrente de 14 mA g^{-1} foi aplicada na determinação da capacidade específica do HT- LiCoO_2 . Obteve-se a capacidade específica de $61,5\text{ mAh g}^{-1}$ no 4º ciclo para um tempo de descarga de 4,4 h. No 15º ciclo, a capacidade específica foi de $32,5\text{ mAh g}^{-1}$ para um tempo de descarga de 2 h com eficiência de carga e descarga de 100%. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) revelaram defeitos estruturais nas partículas do material. O HT- LiCoO_2 também foi utilizado como eletrocatalisador em reação de desprendimento de oxigênio, em meio alcalino. Medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria demonstram que a evolução de oxigênio inicia em 0,35 V após a formação dos íons Co^{4+} . A energia livre de ativação foi calculada usando curvas de Tafel obtendo-se 28 kJ mol^{-1} . Espectroscopia de impedância eletroquímica elucidaram um circuito equivalente com uma resistência à transferência de carga de $1,55\text{ }\Omega$, impedância Warburg de $150,3\text{ }\Omega$ e elementos de fase constante de 3,50 e 1,35 mF dentro dos poros e na dupla camada, respectivamente. Na rota B, utilizou-se uma metodologia de reciclagem verde. Um catodo do tipo $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ foi reciclado a partir de uma bateria de notebook, usando uma solução de ácido málico como agente lixiviante. Foram sintetizados três materiais por meio de uma reação do tipo sol-gel na qual variou-se o tempo de síntese e a quantidade de lítio no meio reacional. O CNM10-10h foi obtido após 10 h de tratamento térmico em forno mufla a $900\text{ }^\circ\text{C}$ com uma proporção molar inicial $\text{Li}:(\text{Co}+\text{Ni}+\text{Mn})$ de 1,1:1. Por meio de DRX e refinamento Rietveld foi possível identificar que o material é composto por 35,7 % de Co_3O_4 ($F4\bar{3}m$) e 64,3 % de $\text{Li}_{0,31}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ ($R\bar{3}m$). Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura visualizaram-se partículas octaédricas de, aproximadamente, $1\text{ }\mu\text{m}$ referentes ao Co_3O_4 . Nas imagens de MET foi possível observar a formação de nanobastões pertencentes à fase litiada. O material apresentou bons resultados como pseudocapacitor uma capacitância específica de $4,6\text{ F g}^{-1}$ no 1000º ciclo de uma voltametria a 10 mV s^{-1} , e como sensor não enzimático na quantificação de ácido ascórbico com uma sensibilidade de $360,34\text{ }\mu\text{A L mol}^{-1}\text{ cm}^{-2}$ e uma região linear de trabalho no intervalo de 0,5–5 mmol L^{-1} . Os materiais CNM10-3h e CNM20-3h foram obtidos após tratamento térmico de 3 h em forno mufla e variou-se a proporção $\text{Li}:(\text{Co}+\text{Ni}+\text{Mn})$ sendo 1,1:1 no composto (CNM10-3h) e 1,2:1 no (CNM20-3h). Análises de DRX com refinamento Rietveld indicaram que a amostra CNM10-3h é composta por 21,8% de Co_3O_4 ($F4\bar{3}m$) e 78,2% de $\text{LiCo}_{0,28}\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,34}\text{O}_2$ ($R\bar{3}m$). A amostra CNM20-3h é composta por 14,7 % de Co_3O_4 ($F4\bar{3}m$) e 85,3 % de $\text{Li}_{0,94}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,34}\text{Mn}_{0,41}\text{O}_2$

($R\bar{3}m$). Ambos os materiais foram submetidos a testes de voltametria cíclica identificando-se a entrada e saída dos íons Li^+ na estrutura do $\text{LiCo}_{0,28}\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,34}\text{O}_2$. Teste de carga e descarga galvanostática a uma densidade de corrente de 14 mA.g^{-1} foram realizados nas amostras CNM10-3h e CNM20-3h e uma capacidade específica no 1º ciclo de 80 mAh g^{-1} e 119 mAh g^{-1} , respectivamente, foi obtida. Testes prolongados de carga e descarga foram realizados na amostra CNM20-3h para 15 ciclos obtendo uma capacidade de $39,7 \text{ mAh g}^{-1}$ no último ciclo com uma eficiência de carga e descarga de 88,8%. Portanto, as rotas de reciclagem propostas neste trabalho se mostram eficientes para a produção de materiais com diferentes aplicações tecnológicas.

Palavras-chave: Baterias ion-Li, Reciclagem, Materiais multifuncionais

Abstract

In this work, cobalt is recycled from a spent lithium-ion battery (LIB) to synthesize high-temperature HT-LiCoO₂. In the leaching process, the cathode and anode materials are mixed with sulfuric acid and hydrogen peroxide under stirring and heating. The leaching liquor is filtrated to separate the carbon graphite anode. Cobalt hydroxide is precipitated after the addition of potassium hydroxide to the leaching solution. Cobalt hydroxide and lithium carbonate are the precursor materials for the thermal synthesis of HT LiCoO₂ at 800 °C for 5 h. Raman spectroscopy confirmed the presence of the $R\bar{3}m$ phase in HT LiCoO₂. Transmission electron microscopy (TEM) analysis showed that the synthesized material has microcracks and defects. The electrochemical behavior of the synthesized material is tested by cyclic voltammetry and cycling tests. The results indicate intercalation and de-intercalation of lithium ions into and from the HT LiCoO₂ structure. The material presents the highest capacity value of 61.5 mAh g⁻¹ for discharge time of 4.4 h in the 4th cycle, and 32.5 mAh g⁻¹ in the 15th cycle for discharge time of 2 h. HT LiCoO₂ is also tested as an electrocatalyst for the oxygen evolution reaction (OER). Cyclic voltammetry and chronoamperometry tests show that the evolution of oxygen starts at 0.35 V accompanied by the formation of Co⁴⁺ ions. The activation free energy of the reaction calculated using Tafel plot is 28.0 kJ mol⁻¹ and electrochemical impedance spectroscopy elucidates an equivalent circuit with a transfer charge resistance of 1.55 Ω, Warburg impedance of 150.3 Ω, and constant phase elements of 3.50 and 1.35 mF inside the pores and at the double layer, respectively. A green method was evaluated on route B. A cathode LiCo_xNi_yMn_{1-x-y}O₂ type from a spent lithium-ion battery was leached with malic acid and the synthesis followed by sol-gel method. Three compounds were prepared varying the synthesis time and the amount of lithium in the reaction medium. CNM10-10h material was obtained after 10 h under muffle furnace at 900 °C with Li:(Co + Ni + Mn) ratio of 1.1:1. XRD with Rietveld refinement revealed that the material is composed of 64.3% Li_{0.31}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O₂ ($R\bar{3}m$) and 35.7% Co₃O₄ ($F4\bar{3}m$). SEM images showed the presence of octahedral Co₃O₄ particles of approximately 1 μm and TEM presented nanorods particles attributed to the lithiated phase. Cyclic voltammetry tests confirmed the multifunctional properties of the mixed oxide, which can be used as pseudocapacitor, catalyst, and non-enzymatic electrochemical sensor for ascorbic acid determination. The synthesized material had a specific capacitance of 4.6 F g⁻¹ at the 1000th voltammetric cycle at 10 mV s⁻¹, an ascorbic acid sensitivity of 238.4 μA L mmol⁻¹ cm⁻², and a linear working range of 0.5–5 mmol L⁻¹. CNM10-3h and CNM20-3h materials were obtained after 3 h under muffle furnace. The Li:(Co+Ni+Mn) ratio was 1.1:1 on the first material and 1.2:1 on the second one. XRD with Rietveld refinement revealed that CNM10-3h material is composed by 21.8% of Co₃O₄ ($F4\bar{3}m$) and 78.2% of LiCo_{0.28}Ni_{0.33}Mn_{0.34}O₂ ($R\bar{3}m$). CNM20-3h is composed by 14.7 % of Co₃O₄ ($F4\bar{3}m$) and 85.3 % of Li_{0.94}Co_{0.25}Ni_{0.34}Mn_{0.41}O₂ ($R\bar{3}m$). The electrochemical behavior of the synthesized materials was tested by cyclic voltammetry and cycling tests. The results indicate intercalation and de-intercalation of lithium ions into and from the lithiated phase. Charge/discharge tests under C/10 rate realized on CNM10-3h and CNM20-3h presented the highest capacity value of 80 and 119 mAh g⁻¹ on the 1st cycle, respectively. Prolonged tests realized in 15 cycles only on CNM20-3h showed the capacity of 39,7 mAh g⁻¹ on the last cycle and a

efficiency of 88,8%. Therefore, the recycling routes proposed in this work are efficient for the production of materials with different technological applications

KEYWORDS: Li-ion batteries, Recycling, Multifunctional materials

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS DO TRABALHO	20
1.1 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS	21
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
CAPÍTULO 2. INTRODUÇÃO	23
2.1 Baterias: conceitos, classificação e tipos	23
2.2 Baterias de íon-Li	24
2.2.1 Princípio de funcionamento	25
2.2.2 Características eletroquímicas do cátodo	27
2.2.3 Tipos de cátodos	32
2.3 Reciclagem de Baterias	38
2.3.1 Legislação	39
2.3.2 Logística reversa	40
2.3.3 Tipos de reciclagem	41
2.3.4 Processos industriais atualmente existentes	42
2.4 Síntese de cátodos para baterias íon-Li	44
2.4.1 Síntese sol-gel	46
2.4.2 Síntese de cátodos a partir da reciclagem de baterias íon-Li exauridas	48
2.5 Técnicas Eletroquímicas	54
2.5.1 Voltametria cíclica	54
2.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	55
2.6 A dupla camada elétrica	56
2.7 Sobrepotencial	57
2.8 Eletrocatalise	59
2.8.1 Aplicação eletroquímica de óxidos de cobalto: catalisador em reações de desprendimento de oxigênio	62
2.8.2 Aplicação eletroquímica de óxidos de cobalto: sensores não enzimáticos na quantificação de ácido ascórbico	64
2.9 Pseudocapacitores	65

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL.....	67
3.1 Processo Hidrometalúrgico A	68
3.1.1 Lixiviação do cátodo da bateria exaurida e síntese do material por reação líquido-sólido em alta temperatura.....	68
3.1.2 Caracterização eletroquímica e aplicação do (S)-HT-LiCoO ₂ como cátodo de bateria: preparação do eletrodo e da célula eletroquímica	69
3.1.3 Aplicação do (S)-HT-LiCoO ₂ como catalisador em reações de desprendimento de oxigênio (RDO): preparação do eletrodo e da célula eletroquímica	70
3.2 Processo Hidrometalúrgico B	71
3.2.1 Lixiviação do cátodo da bateria exaurida e síntese dos materiais pelo método sol-gel	71
3.2.2 Caracterização eletroquímica e aplicação do CNM10-10h, CNM10-3h e CNM20-3h como cátodos de bateria: preparação do eletrodo e da célula eletroquímica	73
3.2.3 Aplicação do CNM10-10h como pseudocapacitor e sensor não enzimático: preparação do eletrodo e da célula eletroquímica	74
3.3 Caracterização das baterias exauridas e dos materiais sintetizados por DRX, TG, ICP-OES, MEV, Raman e MET	75
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
4.1 Processo Hidrometalúrgico A: Síntese térmica, caracterização e estudo eletroquímico do HT LiCoO₂, obtido a partir de Co(OH)₂ reciclado de uma bateria exaurida de íons Li.....	77
4.1.1 Síntese térmica do LiCoO ₂ a partir da reação entre Li ₂ CO ₃ e Co(OH) ₂	77
4.1.2 Caracterização do cátodo da bateria exaurida (cátodo LiCoO ₂) e do material sintetizado ((S)-HT-LiCoO ₂) por DRX, Espectroscopia Raman e ATG/ADTG	78
4.1.3 Caracterização do cátodo da bateria exaurida (cátodo LiCoO ₂) e do material sintetizado ((S)-HT-LiCoO ₂) por MEV e MET.....	83
4.1.4 Propriedades eletroquímicas do (S)-HT-LiCoO ₂	85
4.1.4.1 Caracterização eletroquímica e aplicação como cátodo de bateria	85
4.1.4.2 Caracterização por espectroscopia Raman do material do eletrodo após os testes de carga e descarga	89
4.1.4.3 Aplicação como catalisador na reação de desprendimento de oxigênio	90
4.1.5 Avaliação econômica.....	95
4.2 Processo Hidrometalúrgico B: Síntese sol-gel, caracterização e aplicações eletroquímicas dos materiais sintetizados a partir da reciclagem de baterias de íons Li⁺ lixiviadas com ácido málico.....	97

4.2.1	Caracterização do cátodo da bateria exaurida por DRX, ICP-OES, TG/DTG e MEV	97
4.2.2	Síntese dos materiais pelo método sol-gel	100
4.2.3	Caracterização dos materiais por DRX, ICP-OES, MEV e MET	100
4.2.4	Propriedades eletroquímicas dos materiais sintetizados	110
4.2.4.1	Caracterização eletroquímica e aplicação dos materiais sintetizados como cátodo de bateria.....	110
4.2.4.2	Aplicação eletroquímica do CNM10-10h como pseudocapacitor	117
4.2.4.3	Aplicação do CNM10-10h como sensor não enzimático para quantificação de ácido ascórbico.....	119
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES		122
5.1	Processo Hidrometalúrgico A: Síntese térmica, caracterização e estudo eletroquímico do HT LiCoO₂, obtido a partir de Co(OH)₂ reciclado de uma bateria exaurida de íons Li⁺	122
5.2	Processo Hidrometalúrgico B: Síntese sol-gel, caracterização e aplicações eletroquímicas dos materiais sintetizados a partir da reciclagem de baterias de íons Li⁺ lixiviadas com ácido málico.....	123
CAPÍTULO 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		125

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Corte esquemático para uma bateria de íon-Li no formato cilíndrico [13].	25
Figura 2. Esquema de funcionamento de uma bateria de íon-Li. Fonte: Adaptado de [10].	27
Figura 3. Perfil de descarga de uma bateria, relacionando a perda de potencial com a corrente. Fonte: Adaptado de Linden, 2001. [10,18].	29
Figura 4. Modelos de células unitárias para as estruturas cristalinas hexagonal (A) e monoclinica (B). Adaptado de [22].	30
Figura 5. Voltamograma típico da derivada da corrente em função do potencial para o LiCoO_2 . Fonte: Adaptado de Linden, 2001 [10].	31
Figura 6. Modelo de estrutura do LiCoO_2 com o grupo espacial (a) HT- LiCoO_2 grupo espacial $R\bar{3}m$ e (b) LT- LiCoO_2 grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Fonte:[39].	34
Figura 7. Perfis de descarga de diferentes cátodos de baterias de íon-Li. Fonte: Adaptado de Linden, 2001. [10]	35
Figura 8. Impacto da composição do cátodo $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ na capacidade de retenção de carga, capacidade de descarga e estabilidade térmica. Fonte: Adaptado de [40].	36
Figura 9. Voltamogramas cíclicos obtidos para os compostos $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x = 1/3$ (A) e $x = 0,8$ (B)) no intervalo de 3,0 – 4,3 V vs Li/Li^+ . Fonte: Adaptado de [40].	37
Figura 10. Processo de reciclagem da empresa Umicore [9].	44
Figura 11. Esquema de reciclagem por rota hidrometalúrgica.	49
Figura 12. Fluxograma do processo de reciclagem de baterias íon-Li proposto por Gratz <i>et al.</i> [27]	51
Figura 13. Imagens de MEV do material obtido por Sa (2015): (a) 3500x, (b) 23000x. Fonte: Adaptado de [44].	52
Figura 14. Capacidade para diferentes taxas de carga e descarga. Fonte: Adaptado de [44].	52
Figura 15. Capacidade em função dos ciclos de carga e descarga. Fonte: Adaptado de [44].	53
Figura 16. Exemplo de um experimento de voltametria cíclica. (A) Variação do potencial com o tempo entre E_i e E_f . (B) Voltamograma cíclico típico de variação da corrente em função do potencial. Fonte: o autor.	54
Figura 17. (a) Representação esquemática para o caso de um eletrodo carregado negativamente, com dipolos adsorvidos na superfície e íons solvatados. (b) Capacitor	

de placas paralelas que representa um circuito elétrico equivalente ao metal imerso em uma solução. Adaptado de [86].....	57
Figura 18. Esquema ilustrando etapas de uma reação de redução de uma espécie oxidada O na forma reduzida R.	58
Figura 19. Curva de Tafel para uma reação genérica.	62
Figura 20. Par redox mostrando o ácido ascórbico à esquerda, e o ácido dehidroascórbico à direita [112].	65
Figura 21: Curva de descarga típica para um CEDC e um pseudocapacitor. Adaptado de Winter e Brodd [115].	66
Figura 22. Divisão das etapas experimentais.....	67
Figura 23. Etapas do processo de reciclagem por reação sólido-líquido em alta temperatura.	69
Figura 24. Etapas do processo de reciclagem via método sol-gel.....	72
Figura 25. ATG da reação entre $\text{Co}(\text{OH})_2$ e Li_2CO_3	77
Figura 26. DRX do cátodo de bateria exaurida (Cátodo), do óxido sintetizado ((S)-HT- LiCoO_2), do HT- LiCoO_2 (JCPDS 16-427), LT- LiCoO_2 (JCPDS 36-1004) e Co_3O_4 (JCPDS 42-1467).	79
Figura 27. (A) Espectro Raman e imagens (B) do cátodo da bateria exaurida e (C) do óxido sintetizado.	81
Figura 28. ATG/ADTG do óxido sintetizado (S)-HT- LiCoO_2	82
Figura 29. Imagens de MEV do cátodo da bateria exaurida: (A) 1000x; (B) 3500x; do (S)-HT- LiCoO_2 sintetizado: (C) 330x; (D) 1200x e imagem de MET do (S)-HT- LiCoO_2	83
Figura 30. Imagem de MET do (S)-HT- LiCoO_2	84
Figura 31. Voltamograma cíclico do (S)-HT- LiCoO_2 a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ faixa de potencial de 3,2 - 4,4 V versus Li/Li^+	85
Figura 32. Curvas de carga-descarga galvanostática do ciclo nº 1 do HT- LiCoO_2 a uma taxa nominal C/10.	86
Figura 33. Curvas de carga (A) e descarga (B) galvanostática para os ciclos nº 3, 6, 9, 12 e 15 do (S)-HT- LiCoO_2 a uma taxa nominal C/10.	87
Figura 34. Capacidade específica do (S)-HT- LiCoO_2 em 15 ciclos de carga e descarga para uma corrente de 14 mA g^{-1}	88
Figura 35. Espectros Raman do material do eletrodo antes (Branco) e depois (C10) dos testes de carga e descarga.	89
Figura 36. Reação de desprendimento de oxigênio usando HT LiCoO_2 , Ni e Pt em solução de KOH a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$: (A) Voltamograma cíclico a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} vs Hg/HgO; (B) Cronoamperograma em 0,35 V vs Hg/HgO...	91

Figura 37. Curvas de Tafel do HT LiCoO_2 para diferentes temperaturas.	92
Figura 38. Densidade de corrente de troca em função do inverso da temperatura.	93
Figura 39. (A) Espectrograma de impedância do filme de (S)-HT- LiCoO_2 ; (B) Circuito equivalente.	94
Figura 40. Difratoograma de raios-X do cátodo proveniente da bateria exaurida usada no processo hidrometalúrgico B.	97
Figura 41. Análise termogravimétrica do cátodo usado no processo hidrometalúrgico B.	99
Figura 42. Análise de MEV (1000x e 6000x) do cátodo usado no processo hidrometalúrgico B.	99
Figura 43. Difratoogramas de raios-X do Co_3O_4 (COD 147975), do $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ e do $\text{LiCo}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ (COD 176429).	101
Figura 44. Difratoogramas de raios-X das amostras sintetizadas pelo método sol-gel.	102
Figura 45. Refinamento Rietveld dos óxidos sintetizados pelo método sol-gel.	104
Figura 46. Imagens de MEV do cátodo e dos compostos sintetizados pelo método sol-gel ampliados 1000 e 6000 vezes.	107
Figura 47. Imagens MET em diferentes ampliações das amostras CNM10-10h (A e B); CNM10-3h (C e D); CNM20-3h (E e F).	109
Figura 48. Voltamogramas cíclicos da amostra CNM10-10h a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ faixa de potencial de 2,4 - 4,4 V versus Li/Li^+ : (A) CNM10-10h - Eletrodo 1; (B) CNM10-10h – Eletrodo 2.	111
Figura 49. Curvas de capacidade específica no 1º ciclo de carga e descarga galvanostática da amostra CNM10-10h a uma taxa nominal C/10.	113
Figura 50. Voltamograma cíclico a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ na faixa de 3,2 - 4,4 V versus Li/Li^+ : (A) amostra CNM10-3h a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ e (B) amostra CNM20-3h.	114
Figura 51. Curvas capacidade específica no 1º ciclo de carga e descarga galvanostática das amostras CNM10-3h e CNM20-3h a uma taxa nominal C/10.	115
Figura 52. Curvas de carga (A) e descarga (B) galvanostática para os ciclos nº 1, 3, 6, 9, 12 e 15 do CNM20-3h a uma taxa nominal C/10.	116
Figura 53. Capacidade específica do CNM20-3h em 15 ciclos de carga e descarga para uma corrente de 14 mA g^{-1}	117
Figura 54. Voltamogramas cíclicos do filme CNM10-10h em solução de $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$: (A) 100 ciclos a 1 mV s^{-1} (B) 1000 ciclos a 10 mV s^{-1}	118
Figura 55. Performance eletroquímica do CNM10-10h como sensor na quantificação de AA: (A) Voltamogramas cíclicos para diferentes concentrações de AA a 10 mV s^{-1} ;	

(B) Correntes de pico a 0,45 V e ajuste linear para diferentes concentrações de AA.

..... 121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação entre baterias secundárias.....	24
Tabela 2. Características de alguns cátodos usados em baterias de íon-Li.	33
Tabela 3. Precursores, métodos de síntese e morfologia do LiCoO_2	45
Tabela 4. Valores de energia de ativação em reações de desprendimento de oxigênio, obtidos para catalisadores heterogêneos a base de Co.....	63
Tabela 5. Densidade de corrente de troca e potencial de circuito aberto (PCA) para diferentes temperaturas na presença do HT LiCoO_2	93
Tabela 6. Valores dos elementos do circuito equivalente.....	95
Tabela 7. Estimativa de custo do processo de reciclagem.	95
Tabela 8. Composição química do cátodo usado no processo hidrometalúrgico B.	98
Tabela 9. Condições de síntese e resultados do refinamento Rietveld.	105
Tabela 10. Composição dos metais nos compostos sintetizados pelo método sol-gel.	106
Tabela 11. Dados da performance eletroquímica como pseudocapacitor	118

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Alguns tipos de baterias, classificações e aplicações [12].	23
Quadro 2. Resumo de processos industriais de reciclagem de pilhas e baterias.	43
Quadro 3. Diferentes géis formados em processos de síntese sol-gel. Adaptado de Danks, A. E., Hall, S. R. e Schnepp, Z. [74].	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS – Espectrometria de Absorção Atômica

CEDC – Capacitores Eletroquímicos de Dupla Camada

CNM10-10h – Amostra sintetizada com 10% de excesso de Lítio e 10h na mufla

CNM10-3h – Amostra sintetizada com 10% de excesso de Lítio e 3h na mufla

CNM20-3h – Amostra sintetizada com 20% de excesso de Lítio e 3h na mufla

CPE – Elemento de Fase Constante.

DRX – Difração de Raios X

ATG – Análise Termogravimétrica

DTGA – Análise Termogravimétrica Diferencial

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

ICP-OES – Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado

JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards–International Center for Diffraction Data*

LME – London Metal Exchange.

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PCA – Potencial de circuito aberto

PIH – Plano Interno de Helmholtz

PEH – Plano Externo de Helmholtz

PVDF - Fluoreto de polivinilideno

RDO – Reação de desprendimento de oxigênio

Rct – Resistência a transferência de carga.

Rs – Resistência da Solução.

VC – Voltametria Cíclica

W – Impedância de Warburg

CAPÍTULO 1. JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS DO TRABALHO

A alta demanda por produtos eletroeletrônicos trouxe muitos benefícios, principalmente no que diz respeito ao uso de aparelhos portáteis, tais como: *notebooks* e celulares. Esse avanço tecnológico tem provocado um alto impacto ambiental com relação ao consumo de recursos naturais e à geração dos resíduos de pilhas e baterias usadas que, na maioria das vezes, são considerados resíduos perigosos por conterem metais tóxicos.

Dentre as baterias existentes no mercado, as de íon-Li merecem especial atenção. Desde que foram divulgadas pela primeira vez pela Sony®, no início da década de 90, essas baterias vêm substituindo gradualmente as baterias de Ni-MH e NiCd em dispositivos portáteis como *notebooks*, telefones celulares, câmeras fotográficas em veículos elétricos. Em 2000, o consumo mundial dessas baterias foi de, aproximadamente, 500 milhões de unidades, aumentando para 700 milhões em 2004 e uma produção em 2015 de 7 bilhões de unidades de células [1,2]. Nos próximos anos, esse consumo tende a ser ainda maior considerando o aumento esperado na produção de veículos elétricos [3].

Pilhas e baterias podem conter metais como: Chumbo, Zinco, Manganês, Níquel, Lítio, Cádmio, Cobalto, Mercúrio, entre outros. Esses metais, se descartados inadequadamente no meio ambiente, podem atingir e contaminar os aquíferos freáticos e chegar ao organismo humano através da ingestão (água ou alimentos contaminados), da inalação ou contato dérmico. Uma vez absorvidos, podem provocar vários problemas de saúde. [4,5]

Atualmente, no Brasil, existem duas importantes leis que tratam do gerenciamento de resíduos sólidos, incluindo pilhas e baterias: a Resolução CONAMA 401 de 5 de novembro de 2008 e a Lei nº 12.305 de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. A CONAMA 401/2008 estabelece os limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio para pilhas e baterias comercializadas no Brasil e também determina alguns critérios e padrões para o gerenciamento ambientalmente adequado de pilhas e baterias [6]. Embora ela já tivesse deixado bem clara a necessidade de implantar sistemas de logística reversa para resíduos de pilhas e baterias, apenas com a

Lei a Nº 12.305 de 2 de agosto de 2010 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), isso passou a ser levado a sério. Essa lei atribui responsabilidades e obrigações a fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de pilhas e baterias de forma a estruturar e implementar sistemas de logística reversa, mediante retorno dos produtos aos comerciantes após o uso, de forma independente do serviço público de limpeza urbana e de manejo dos resíduos sólidos. [7]

No Brasil, existem duas grandes empresas que promovem a reciclagem de baterias e pilhas exauridas. A Suzaquim, localizada na cidade de Suzano, em São Paulo, que usa uma combinação entre processos hidrometalúrgico e pirometalúrgico. [8] A Umicore, filial de uma empresa belga, opera em Guarulhos - SP recebendo baterias do tipo NiMH e íon Li e o seu processo de reciclagem é realizado no país de origem [9].

Diante desse cenário, faz-se necessário o desenvolvimento de processos capazes de realizar a reciclagem de baterias, visando a recuperação dos metais e a produção de materiais com diferentes aplicações tecnológicas.

1.1 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

Desenvolver processos hidrometalúrgicos para a reciclagem de baterias de íon-Li exauridas, recuperando os metais existentes nos cátodos, visando a síntese de novos materiais com diferentes aplicações tecnológicas. Neste trabalho, propõe-se duas rotas hidrometalúrgicas para reciclagem de baterias de íon-Li. Os produtos obtidos são aplicados como cátodo de bateria de íon-Li, catalisador em reações de evolução de oxigênio, pseudocapacitor e sensores eletroquímicos não enzimáticos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Recuperação dos metais de baterias íon-Li exauridas usando duas rotas hidrometalúrgicas diferentes, variando o tipo de ácido na lixiviação e o método de síntese dos produtos finais;

- ii. Caracterização dos cátodos exauridos e dos materiais sintetizados por meio de Difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, Análise termogravimétrica (ATG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);
- iii. Utilização de medidas de Voltametria Cíclica (VC), Cronoamperometria, ciclos de carga/descarga galvanostáticos e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), para avaliação das propriedades eletroquímicas dos materiais sintetizados, visando diferentes aplicações tecnológicas;
- iv. Avaliação das propriedades dos materiais sintetizados quando aplicados como catalisadores na reação de desprendimento de oxigênio, sensores não-enzimáticos na detecção de ácido ascórbico, pseudocapacitores e cátodos de bateria.

CAPÍTULO 2. INTRODUÇÃO

2.1 Baterias: conceitos, classificação e tipos

As baterias podem ser definidas como uma ou mais células eletroquímicas conectadas entre si, que tem como objetivo a produção de energia elétrica a partir de reações químicas de oxirredução. Durante o processo de descarga, o ânodo, polo negativo, desempenha o papel de liberar os elétrons que fluem pelo circuito externo até chegar ao cátodo, polo positivo, promovendo a redução do material componente do cátodo. O eletrólito desempenha o papel de condutor iônico, meio que fornece as condições para transferência de carga e massa [10].

Com relação ao tipo de eletrólito, as baterias podem ser classificadas em dois tipos: as úmidas, cujo eletrólito é um líquido, e as secas cujo eletrólito apresenta-se na forma de pasta, gel ou outra matriz sólida. Há dois tipos básicos de baterias: as primárias e as secundárias. As baterias primárias, no Brasil popularmente chamadas de pilhas, são aquelas que devem ser descartadas, uma vez descarregadas. Nesse tipo de bateria, o funcionamento cessa após o final de um ciclo de descarga. Nas baterias secundárias, ou simplesmente baterias, as reações químicas são reversíveis, possibilitando o seu recarregamento [10,11]. No Quadro 1 estão algumas baterias de uso cotidiano, com composição e algumas aplicações.

Quadro 1. Alguns tipos de baterias, classificações e aplicações [12].

DENOMINAÇÃO	TIPO	APLICAÇÕES
Chumbo-Ácido	Úmida/Secundária	- Veículos
Zinco-Carbono	Seca/Primária	- aparelhos de uso doméstico: controle remoto, lanternas, etc
Alcalina de Manganês	Seca/Primária Seca/Secundária	- aparelhos de uso doméstico: controle remoto, lanternas, etc
Níquel-cádmio	Seca/Secundária	- aparelhos de uso doméstico: telefones sem fio
Níquel-Hidreto Metálico	Seca/Secundária	- aparelhos de uso doméstico: telefones sem fio
Íon-Lítio	Seca/Secundária	- telefones celulares, equipamentos eletrônicos portáteis, câmeras de vídeo

2.2 Baterias de íon-Li

A preferência atual pelo uso das baterias de íon-Li está na sua eficiência energética. Comparando-as com as demais baterias secundárias como Pb-Ácido, Ni-MH e NiCd, as baterias de íon-Lítio apresentam significativa vantagem energética (150 W h kg^{-1}) e número de ciclos de carga/descarga bastante elevado (mais de 1000), conforme apresentado na Tabela 1. Elas ainda apresentam baixa taxa de auto descarga, cerca de 2 – 8% ao mês, e podem operar em uma faixa ampla de temperatura, de -20°C a 60°C na carga e -40°C a 65°C na descarga.

Tabela 1. Comparação entre baterias secundárias.

Bateria	Energia específica (W.h/kg)	Número de ciclos
Pb-Ácido	35	200-700
Ni-Cd	20	500-2000
Ni-MH	75	300-600
Íon-Li	150	Mais de 1000

Fonte: Adaptado de Linden, 2001. [10]

Associada a todas vantagens citadas, a alta densidade energética, aproximadamente 400 W h L^{-1} fez com que essas baterias se tornassem amplamente usadas em dispositivos de pequeno porte, apresentando assim, diversos tamanhos e formatos, sendo os formatos cilíndrico e tablete os mais comuns [10].

A Figura 1 apresenta um corte esquemático de uma bateria de íon-Li para o formato cilíndrico.

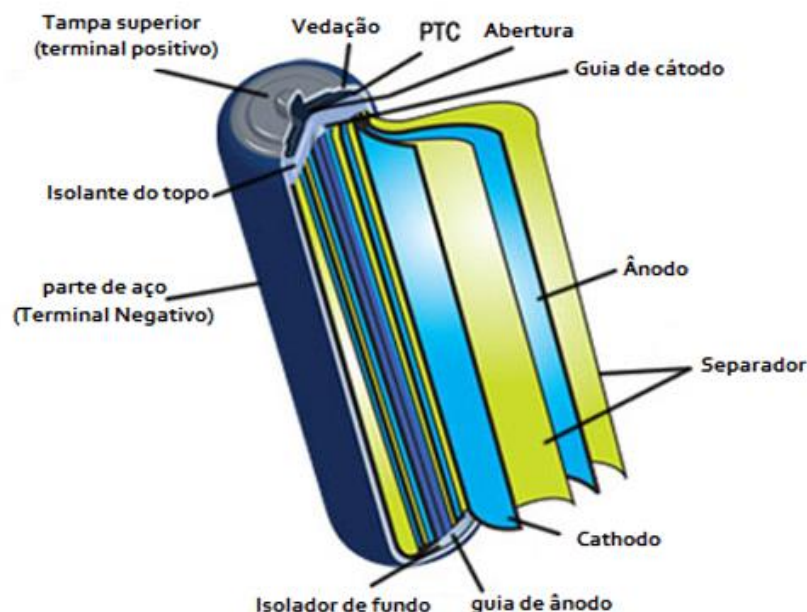


Figura 1. Corte esquemático para uma bateria de íon-Li no formato cilíndrico [13].

Os eletrodos positivos e negativos são separados por um plástico, geralmente composto por polietileno ou polipropileno, contendo microporos que permitem a passagem dos íons Li^+ durante os processos de carga e descarga que serão explicados posteriormente no item 2.2.1.

O eletrodo positivo consiste em uma folha de alumínio revestida com um filme fino do material ativo que compõe o cátodo. Esse material é um óxido metálico de lítio, com estrutura lamelar, na forma LiMO_2 , ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ e/ou Mn). O eletrodo negativo é uma folha de cobre, revestida com um filme fino de grafite. Para compor o eletrólito é empregada uma mistura de solventes orgânicos de carbonato de etileno (EC) e carbonato de dimetileno (DMC), contendo um sal de lítio dissolvido, o hexafluorofosfato de lítio (LiPF_6) [10].

Os filmes do material ativo do cátodo e do ânodo possuem uma espessura de $200 \mu\text{m}$ para compensar a baixa mobilidade dos íons Li^+ que é de $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e a baixa condutividade do eletrólito, 10 mS cm^{-1} [10].

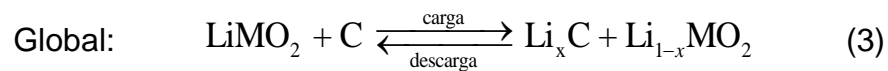
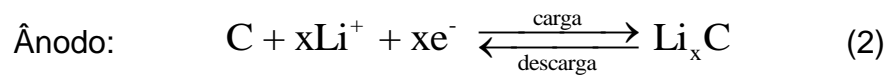
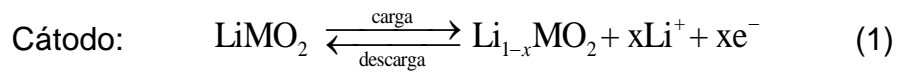
2.2.1 Princípio de funcionamento

As baterias de íon-Li têm como princípio básico de funcionamento a transferência dos íons Li^+ entre as estruturas do cátodo e do ânodo. Durante o processo de

carga, processo não espontâneo, os íons Li^+ são extraídos da estrutura do óxido metálico (cátodo), fluem pelo eletrólito e são inseridos entre as camadas do grafite (ânodo). O metal presente no material do cátodo é oxidado, elétrons fluem pelo circuito externo e são consumidos no ânodo [10,14,15].

Na descarga, um processo espontâneo, o ânodo libera os elétrons que fluem por um circuito externo gerando energia e são consumidos no cátodo, onde ocorre a reação de redução. Os íons Li^+ são extraídos das lamelas do grafite e reinseridos no material do cátodo [10,14,15].

As reações de carga e descarga de uma bateria de íon-Li são mostradas nas Equações 1 a 3.



A Figura 2 ilustra o esquema de funcionamento de uma bateria de íon-Li com a inserção dos íons Li^+ nas estruturas do cátodo e do ânodo nos processos de carga e descarga.

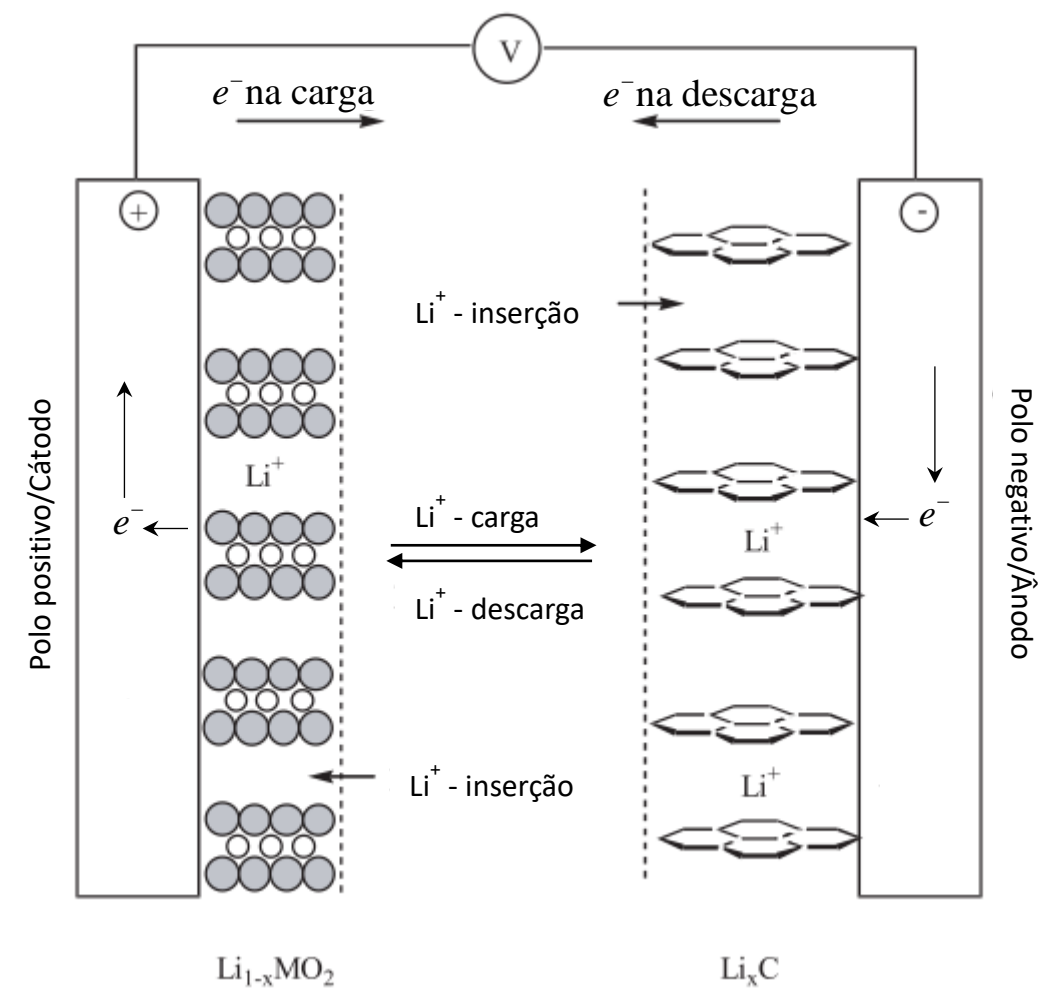


Figura 2. Esquema de funcionamento de uma bateria de íon-Li. Fonte: Adaptado de [10].

Durante esse processo de entrada e saída dos íons Li^+ , a estrutura do óxido metálico pode sofrer transições de fase, devido à distorções da rede cristalina [10,16,17]. Esses efeitos serão discutidos posteriormente.

2.2.2 Características eletroquímicas do cátodo

Dependendo do tipo de material que compõe o cátodo, as reações de carga/descarga das baterias de íon-Li geralmente ocorrem em uma faixa de potencial de 4,2 V a 2,5 V em relação ao eletrodo de lítio. No potencial mais positivo, que equivale ao estado totalmente carregado, o valor de x na Equação (3) é $x = 0,5$ e no potencial menos positivo, no estado descarregado, $x = 0$ [10].

A energia livre de Gibbs produzida pela bateria é proporcional ao potencial da célula durante sua descarga, e pode ser obtida por meio da Eq. 4 [10]:

$$\Delta G = -nFE, \quad (4)$$

sendo:

ΔG = energia livre de Gibbs

n = número de elétrons envolvido na reação de oxirredução

F = constante de Faraday

E = Potencial de operação da célula

Quanto maior o potencial de operação da célula, maior será a quantidade de energia produzida pela bateria. No potencial de operação ideal, ou potencial de circuito aberto, a produção de energia seria máxima. Ocorrem perdas durante o processo de descarga que fazem com que o potencial de operação seja menor do que o potencial de circuito aberto [10].

As principais perdas que ocorrem durante a descarga estão associadas aos processos de transferência de carga e massa. O sobrepotencial de ativação está associado à transferência de carga, que é uma perda causada pela lentidão no processo de saída e entrada dos íons Li^+ nas estruturas do ânodo e do cátodo, respectivamente. O sobrepotencial de concentração está associado à transferência de massa, e deve-se à difusão dos íons pelo material ativo [10].

Outra importante contribuição para diminuição do potencial está na resistência interna da bateria, que ocorre devido à (i) resistência iônica do eletrólito, (ii) resistividade do material ativo e dos coletores de corrente e (iii) resistência de contato entre o material ativo e os coletores de corrente [10].

Todas essas perdas possuem uma relação linear com o potencial que pode ser obtido a partir da Eq. 5 [18]:

$$E = E_0 - [(\eta_{ct})_a + (\eta_c)_a] - [(\eta_{ct})_c + (\eta_c)_c] - iR_i \quad (5)$$

E = Potencial de operação da célula, que é o potencial real de operação.

E_0 = Potencial de célula em circuito aberto, que é o potencial ideal de operação.

$(\eta_{ct})_{a,c}$ = sobrepotencial de ativação ou de transferência de carga no cátodo e no ânodo

$(\eta_c)_{a,c}$ = sobrepotencial de concentração no cátodo e no ânodo

iR_i = resistência interna

Na Figura 3 encontra-se um perfil de descarga de uma bateria mostrando a variação do potencial em função da corrente.

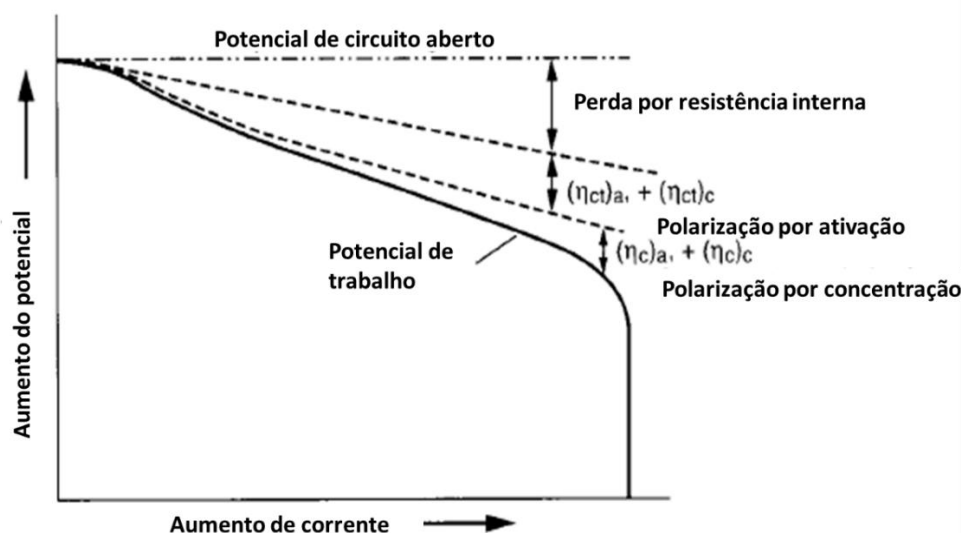


Figura 3. Perfil de descarga de uma bateria, relacionando a perda de potencial com a corrente. Fonte: Adaptado de Linden, 2001. [10,18].

No gráfico da Figura 3, o aumento de corrente geralmente é expresso em termos de capacidade específica. A capacidade de uma bateria é um dos principais parâmetros que definem o seu desempenho prático. É definida como sendo a quantidade de corrente que pode ser fornecida em um dado intervalo de tempo, por isso é expressa em A h. Ela é determinada experimentalmente mantendo uma corrente de descarga constante e medindo o tempo total de descarga até o potencial mínimo permissível (potencial de corte, E_c) [19]. Para descargas realizadas em um certo número de horas, a capacidade, C_{TD} (na qual TD é o número de horas) é definida como:

$$C_{TD} = i_d \times t_d \quad (6)$$

i_d = corrente de descarga constante

t_d = tempo total de descarga

A capacidade pode ser dada em função da massa, nesse caso, denomina-se de capacidade específica, C_{esp} em Ah g^{-1} , é obtida ao se dividir a capacidade pela massa do material ativo.

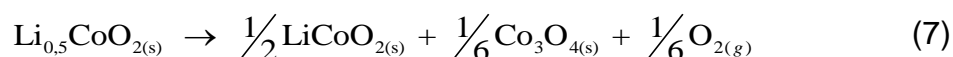
A taxa de carga/descarga é a medida da velocidade com que uma bateria é carregada/descarregada, relativa à sua capacidade nominal. Por exemplo, uma taxa de C_1 significa que a corrente de descarga esgotará completamente a bateria em uma hora. Assim, a corrente de carga/descarga é obtida dividindo-se a capacidade da bateria pelo tempo de carga/descarga e visa uma normalização em relação à capacidade da bateria (que varia bastante de bateria para bateria).

A capacidade teórica do $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, considerando a saída total dos íons Li^+ ($x=1$) é de 274 mAh g^{-1} . A capacidade obtida na prática é a metade, mas ainda alta para baterias, cerca de 140 mAh g^{-1} pois é limitada pela quantidade de íons Li^+ que podem sair da estrutura do óxido ($x_{\text{max}} = 0,5$). Quando $x > 0,5$, o óxido sofre uma mudança de fase cristalográfica, de hexagonal para monoclínica [10,20,21], provocando uma distorção na rede cristalina, conforme ilustrado na Figura 4 [22].



Figura 4. Modelos de células unitárias para as estruturas cristalinas hexagonal (A) e monoclínica (B). Adaptado de [22].

Ao longo do tempo, essa distorção causa desgaste na matriz do óxido, levando a um processo irreversível de decomposição do cátodo, podendo provocar a liberação de oxigênio, em uma reação irreversível, conforme a Eq. 7.



Esse fenômeno é um dos principais responsáveis pela perda de capacidade desse tipo de bateria [17]. O oxigênio liberado pode reagir com os solventes orgânicos presentes na bateria e provocar explosão [23]

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica bastante utilizada para identificar os potenciais de entrada e saída dos íons Li^+ na estrutura do cátodo e as mudanças cristalográficas decorrentes desse processo. Na Figura 5 encontra-se um voltamograma típico com o comportamento esperado para o LiCoO_2 . O gráfico é expresso em termos da derivada da corrente em função do potencial para enfatizar os picos de corrente [10].

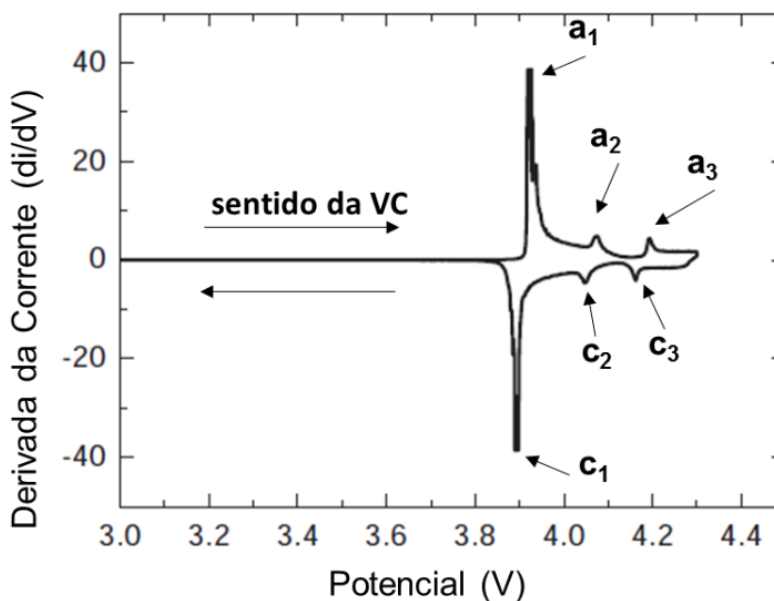


Figura 5. Voltamograma típico da derivada da corrente em função do potencial para o LiCoO_2 . Fonte: Adaptado de Linden, 2001 [10].

As principais variações de corrente acontecem na faixa específica de 3,8 V a 4,3 V. Os picos anódicos a_1 , a_2 e a_3 ocorrem durante o processo de carga e os picos catódicos c_1 , c_2 e c_3 representam a variação de corrente durante o processo de descarga. Os maiores picos de corrente a_1 e c_1 , representam a saída e entrada dos íons Li^+ , respectivamente. Os picos menores a_2 e a_3 representam a transição da fase cristalográfica hexagonal para monoclinica no processo de carga e c_2 e c_3 o processo inverso na descarga. A equivalência na intensidade e no potencial dos picos anódicos e catódicos indica a reversibilidade do processo de carga e descarga, fator muito importante para permitir um ciclo de vida longo da bateria [17,24]. A posição dos picos de oxidação e redução e a própria existência dos picos de transição cristalográfica são efeitos esperados para a maioria dos cátodos, mas nem sempre são observados pois estão condicionados a estrutura do cátodo, à dopagem com outros metais e ao tamanho de partícula [17,25,26].

2.2.3 Tipos de cátodos

O cátodo consiste em uma das partes mais estudadas das baterias de íon-Li. Ele é o responsável pelo armazenamento dos íons Li^+ e uma das partes mais caras da bateria. Por isso, na pesquisa por novos materiais para cátodos são avaliados principalmente os critérios físico-químicos e econômicos [10,27].

Os materiais devem ter alta capacidade elétrica de armazenar energia, o que é obtido por meio da armazenagem de grandes quantidades de íons Li^+ . Nos processos de carga e descarga, os elétrons são removidos e inseridos do cátodo. Por isso o material deve ser bom condutor e, ao mesmo tempo, permitir a mobilidade dos íons em sua estrutura. A reação de oxirredução da bateria deve ter alto potencial para que a bateria possua alta densidade energética [10].

A estrutura do óxido é uma das características mais importantes no estudo desses materiais. Ela deve permitir uma boa difusão dos íons Li^+ fornecendo uma alta eficiência energética e ser estável durante os processos de carga e descarga, para possuir um ciclo de vida longo. Em sua maioria, esses compostos se dividem em dois tipos de estruturas: a hexagonal lamelar ou do tipo espinélio [10,28].

A dopagem de óxidos de cobalto com outros metais ou a completa substituição do cobalto têm sido alternativas bastante estudadas. Dentre os motivos estão: obter materiais com maior ciclo de vida útil, com maior densidade energética, com melhor desempenho sobre carga e descarga, utilizando metais mais abundantes que tornam a bateria mais barata. Na Tabela 2 encontram-se alguns cátodos utilizados em baterias de íon-Li, suas capacidades específicas e potencial médio de trabalho. Dentre os óxidos apresentados, o LiCoO_2 , o LiNiO_2 e suas derivações $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ e $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ possuem estrutura lamelar, enquanto o LiMn_2O_4 possui estrutura do tipo espinélio [10].

Tabela 2. Características de alguns cátodos usados em baterias de íon-Li.

Material	Capacidade específica (mA h g ⁻¹)	Potencial médio (V vs Li)
LiCoO ₂	155	3,88
LiNi _{0.7} Co _{0.3} O ₂	190	3,70
LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	205	3,73
LiNi _{0.9} Co _{0.1} O ₂	220	3,76
LiNiO ₂	200	3,55
LiMn ₂ O ₄	120	4,00
LiCo _{0.33} Ni _{0.33} Mn _{0.33} O ₂	200	4,10

Fonte: Adaptado de Linden, 2001. [10]

O LiNiO₂ atende aos requisitos de baixo custo de matéria-prima e maior capacidade específica, no entanto, possui as desvantagens de ter que operar em uma temperatura mais baixa para não se decompor e por ter um processo de produção em larga escala complexo [10,15,29,30]. O LiMn₂O₄ é um material barato e que apresenta boa estabilidade, mas possui baixa capacidade específica e seu uso é mais restrito a algumas aplicações [10,15,29]. Desde 2010, o uso do óxido ternário de LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ como cátodo tem aumentado significativamente. O material possui estrutura semelhante ao do LiCoO₂ e uma compensação de carga que, devido à presença dos íons Co³⁺, Ni²⁺ e Mn⁴⁺, permite um bom processo de carga e descarga e preservação da estrutura [15,31–33].

O cobaltato de lítio (LiCoO₂) possui a vantagem de ter alta capacidade específica, longo ciclo de vida e alto potencial, por isso, durante muitos anos, esse foi um dos principais cátodos utilizados em baterias [10,27,34–38].

Em termos de morfologia, o óxido litiado de cobalto pode existir sob duas formas que se distinguem pelo arranjo espacial dos cátions: o HT-LiCoO₂ e o LT-LiCoO₂, ilustradas na Figura 6. O LT-LiCoO₂ possui estrutura cúbica do tipo espinélio, com grupo espacial *Fd3m* e sua nomenclatura refere-se a *low-temperature*, por ser obtido em temperaturas abaixo de 400°C. O HT-LiCoO₂ possui estrutura hexagonal, pertence ao grupo trigonal com grupo espacial *R3m* e recebe essa nomenclatura, *high-temperature*, por ser obtido em temperaturas acima de 400 °C, embora também já tenha sido sintetizado abaixo de 400 °C [34].

Como pode ser visto na Figura 6a, a rede lamelar do HT-LiCoO₂, possui estrutura mais ordenada quando comparada com a cúbica (Figura 6b), permitindo que o processo de entrada e saída dos íons Li na estrutura lamelar seja mais eficiente. Consequentemente, a estrutura lamelar apresenta uma performance eletroquímica significativamente superior, sendo mais interessante como material do cátodo de baterias íon-Li [39].

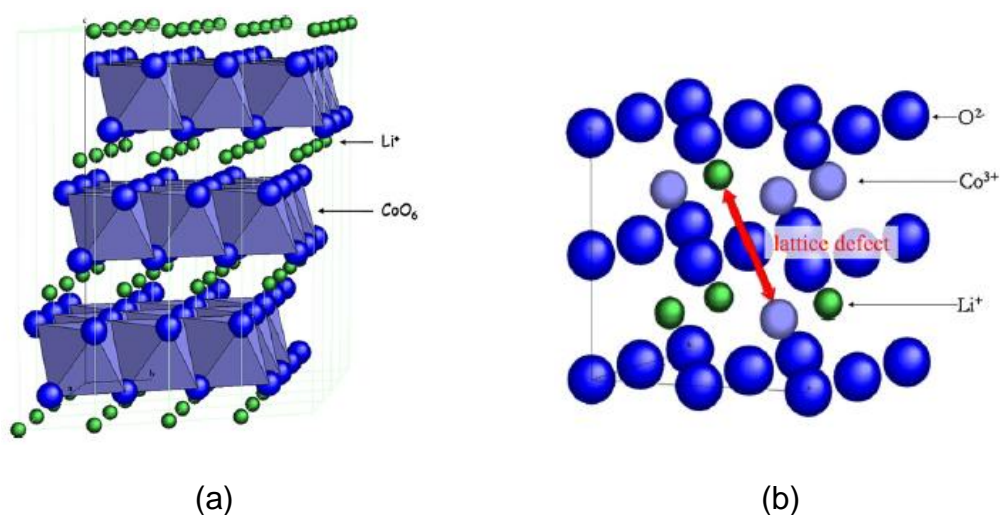


Figura 6. Modelo de estrutura do LiCoO₂ com o grupo espacial (a) HT-LiCoO₂ grupo espacial $R\bar{3}m$ e (b) LT-LiCoO₂ grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Fonte:[39].

Uma comparação entre os perfis de descarga de diferentes eletrodos pode ser observada na Figura 7. O LiMn₂O₄ apresenta o maior potencial de trabalho e a menor capacidade específica. O oposto acontece com o LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ que possui a maior capacidade e o menor potencial. O LiCoO₂ apresenta um comportamento intermediário bastante satisfatório, pois mantém um potencial de trabalho alto, durante toda a descarga.

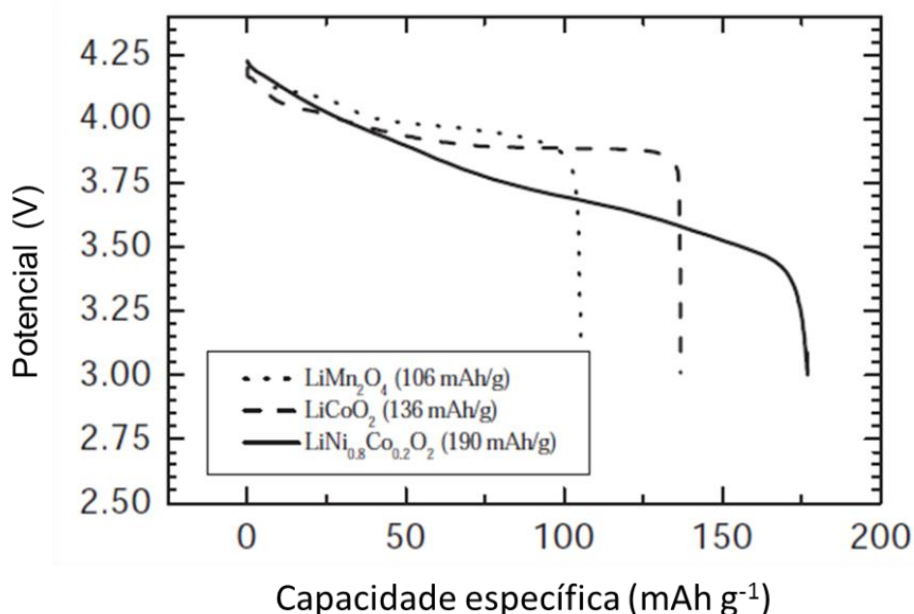


Figura 7. Perfis de descarga de diferentes cátodos de baterias de íon-Li. Fonte: Adaptado de Linden, 2001. [10]

No estudo de Noh *et al.* (2013) fez-se uma série de sínteses para um material do tipo $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ com $x = 1/3; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8$ e $0,85$ e comparou como a variação na quantidade dos íons Co^{3+} , Ni^{2+} e Mn^{4+} pode impactar nas propriedades eletroquímicas e térmicas do material [40]. Nesse tipo de cátodo, os processos de oxidação e redução são atribuídos, principalmente, ao par redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$, que é responsável pela alta capacidade desse material mas, ao mesmo tempo, o aumento da quantidade desse íon leva a uma diminuição da sua resistência térmica [40–43]. Embora a oxidação do íon Co^{3+} para Co^{4+} também possa ocorrer, posterior à oxidação do níquel, a principal função do cobalto está relacionada com o aumento da condutividade. Os íons Mn^{4+} não participam dos processos eletrônicos, possuindo uma função estrutural, que confere ao cátodo do tipo $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ um longo ciclo de vida [40–43].

Na Figura 8 encontra-se um gráfico obtido no estudo de Noh *et al.* (2013) que ilustra muito bem como a composição do cátodo afeta a capacidade de retenção de carga, a capacidade de descarga e a estabilidade térmica do material. Dentre os materiais sintetizados, o composto $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ possui a menor quantidade de níquel e é o que possui maior estabilidade térmica, verificada por meio de análises termogravimétricas [40]

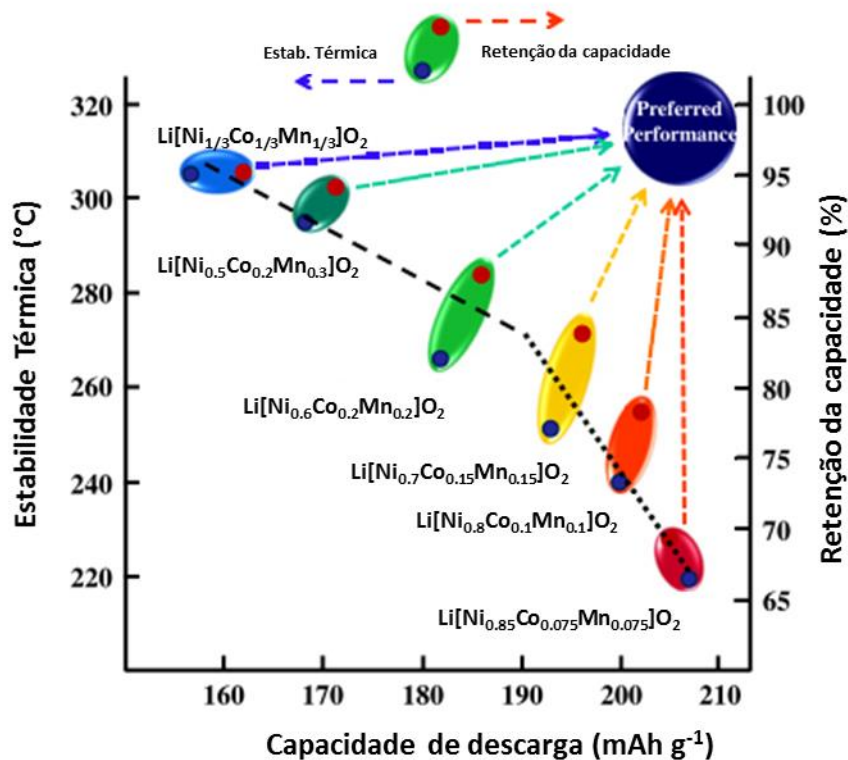


Figura 8. Impacto da composição do cátodo $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ na capacidade de retenção de carga, capacidade de descarga e estabilidade térmica. Fonte: Adaptado de [40].

A capacidade de retenção de carga do $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ é a mais alta dentre os materiais sintetizados, no entanto, sua capacidade de descarga é a menor. A medida que a proporção de níquel aumenta, ocorre diminuição na estabilidade térmica e na capacidade de retenção de carga, como observado no $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.075}\text{Mn}_{0.075}\text{O}_2$. No entanto, a quantidade de corrente produzida na descarga aumenta [40]. Esse fato corrobora com as características do LiNiO_2 , já citadas anteriormente.

Outras informações importantes que constam no estudo de Noh *et al.* (2013) foram obtidas a partir de voltametrias cíclicas dos materiais sintetizados. Na Figura 9 (A e B) encontram-se os voltamogramas das amostras $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ e $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, respectivamente, no intervalo de 3,0 – 4,3 V. Para $x = 0.33$ (Figura 9A), observa-se apenas um pico anódico que corresponde à oxidação do Ni^{2+} e um pico catódico referente à redução do Ni^{4+} . Quando $x = 0.8$ (Figura 9B) são visualizados vários picos, tanto na carga quanto na descarga, que referem-se às múltiplas transições cristalográficas de

hexagonal para monoclinico ($H1 \rightarrow M$), monoclinico para hexagonal ($M \rightarrow H2$) e hexagonal para hexagonal ($H2 \rightarrow H3$) [40].

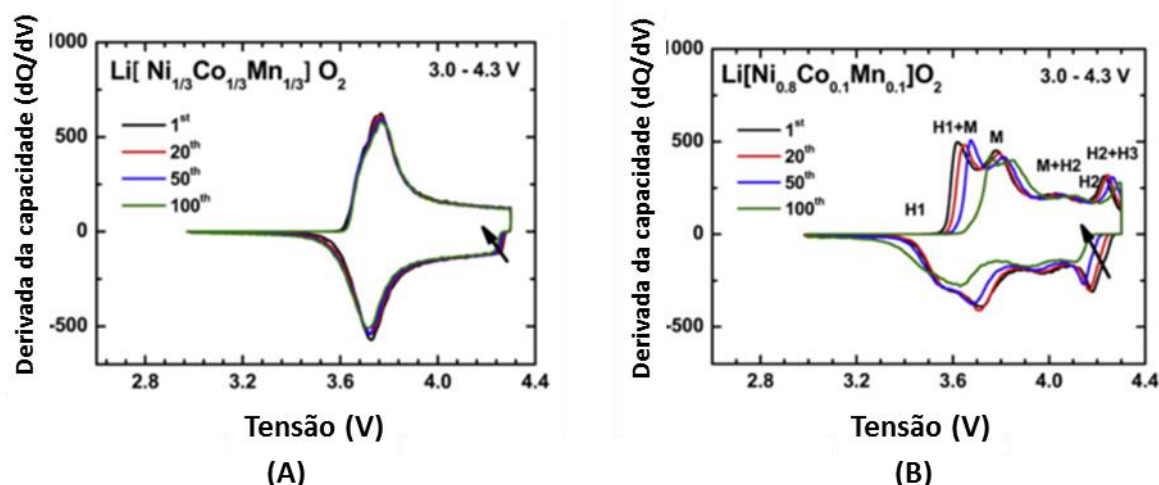


Figura 9. Voltamogramas cíclicos obtidos para os compostos $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x = 1/3$ (A) e $x = 0,8$ (B)) no intervalo de 3,0 – 4,3 V vs Li/Li^+ . Fonte: Adaptado de [40].

Em maior proporção, o níquel participa dos processos eletrônicos e também passa a ter função estrutural, em substituição ao manganês. As transições cristalográficas, agora em maior quantidade, afetam a estrutura da matriz do óxido levando a uma menor capacidade de retenção de carga [40–43]. Esses dados demonstram que a quantidade de Ni, Mn e Co afetam fortemente as propriedades do cátodo e o material $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ é um dos mais promissores [44].

Embora a performance eletroquímica seja fundamental para a escolha do cátodo, os aspectos econômicos e ambientais também têm sido considerados. A substituição do cobalto no LiCoO_2 por metais como níquel e manganês é uma alternativa viável do ponto de vista técnico, econômico e ambiental.

Independentemente do tipo de material que será utilizado como cátodo de bateria, uma alternativa muito importante a ser considerada na produção em grande escala é a reciclagem de baterias exauridas, comprovada por vários estudos de viabilidade técnica, econômica e principalmente ambiental [2,45–50].

2.3 Reciclagem de Baterias

O cobalto possui reservas estimadas em 15 milhões de toneladas, cerca de metade delas localizadas na República Democrática do Congo, com isso seu valor de mercado é alto. O lítio também apresenta reservas naturais concentradas em poucos países, não é tão abundante quanto os demais metais alcalinos e também possui um alto valor de mercado [23].

No ano de 2010, o *Cobalt Development Institute* estimou que o consumo de cobalto foi de 57 mil toneladas. Esse consumo levaria, em 260 anos, ao esgotamento dessas reservas [31]. Considerando o crescente aumento no número de veículos elétricos, isso indica dois problemas: (i) o esgotamento prematuro das reservas naturais de cobalto e (ii) a capacidade atual de produção de cobalto limitaria também a produção de baterias.

Um veículo elétrico precisa de 40 kWh de energia, o que é possível com uma bateria de íon-Li de 250 kg, sendo que cerca de 80-100 kg correspondem à massa do cátodo. A massa de cobalto no cátodo pode variar bastante, cerca de 15 kg para o $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ e 50 kg para o LiCoO_2 . Estimando que cerca de 10% do cobalto extraído no mundo seja usado para baterias de veículos elétricos, e considerando uma média de 30 kg de cobalto por veículo, a produção mundial de veículos elétricos estaria limitada a 190.000 por ano. Além disso, o preço do cobalto vem crescendo desde 2010 e se encontra em cerca de US\$60/kg, valor considerado alto para uso em veículos elétricos [31,51,52].

A toxicidade do cobalto também é um fator a ser levado em consideração, não pelo simples contato com o solo, mas pela possibilidade de contaminação de lençóis freáticos e rios. Por isso, torna-se preocupante o destino que tem sido dado às baterias exauridas, uma vez que 5-15% em peso das mesmas são compostas por cobalto [1,53].

A reciclagem de baterias íon-Li é uma excelente alternativa para preservação de recursos naturais, melhoria da capacidade produtiva e destinação adequada de resíduos sólidos e no Brasil ela é obrigatória.

2.3.1 Legislação

Atualmente, no Brasil, existem duas importantes leis que tratam do gerenciamento de resíduos sólidos, incluindo pilhas e baterias: a Resolução CONAMA 401 de 5 de novembro de 2008 e a Lei a Nº 12.305 de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos.

A CONAMA 401/2008 estabelece os limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio para pilhas e baterias comercializadas no Brasil. As baterias devem conter, no máximo, 0,0005% em peso de mercúrio, 0,002% em peso de cádmio 0,1% em peso de chumbo. Com isso, pretende-se obter um menor teor de substâncias químicas e, conseqüentemente, menos componentes tóxicos em contato com o solo em caso de descartes realizados de forma inadequada [6].

Adicionalmente, a Resolução CONAMA 401/2008 também determina alguns critérios e padrões para o gerenciamento ambientalmente adequado de pilhas e baterias. O sistema de coleta, por exemplo, que antes era obrigatório apenas para produtos que apresentavam níveis de cádmio, chumbo e mercúrio acima dos limites permitidos passou a valer para todas as pilhas. Essa coleta deve ser gerenciada pela indústria fabricante e pelos importadores e deverão estar envolvidos nesse processo os distribuidores e comerciantes. Em outras palavras, essa Resolução propõe uma logística reversa em que estabelecimentos que comercializam os produtos, bem como a rede de assistência técnica autorizada desses produtos, deverão receber dos usuários as pilhas e baterias usadas para repasse aos fabricantes ou importadores [6].

Embora a Resolução CONAMA 401/2008 já tivesse deixado bem clara a necessidade de implantar sistemas de logística reversa para resíduos de pilhas e baterias, apenas com a Lei a Nº 12.305 de 2 de agosto de 2010 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), isso passou a ser levado a sério. Nessa Lei, a logística reversa é tratada como um ponto central, uma ferramenta muito importante para implementação da responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos. Nela, mais especificamente no Artigo 33, os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de pilhas e baterias são obrigados a estruturar e implementar sistemas de logística reversa, mediante

retorno dos produtos após o uso, de forma independente do serviço público de limpeza urbana e de manejo dos resíduos sólidos [7].

O PNRS tem como alguns de seus princípios o desenvolvimento sustentável, o compartilhamento de responsabilidades pelo ciclo de vida dos produtos e o reconhecimento do resíduo reutilizável e reciclável como um bem econômico e de valor social, gerador de trabalho, renda e promotor da cidadania [7]. Por ser tão enfático na questão da responsabilidade compartilhada entre fabricante, governo e consumidores, o PNRS é visto como um importante instrumento para a busca de soluções para a destinação adequada dos resíduos sólidos urbanos [54].

2.3.2 Logística reversa

A logística tem como objetivo distribuir pessoas ou materiais a grandes distâncias e em pequenos intervalos de tempo. A logística reversa aplicada ao meio ambiente tem como papel devolver produtos usados ao início de um novo processo, que geralmente irá atuar na reciclagem ou reutilização, reduzindo o consumo de recursos naturais e eliminando resíduos [54].

Desta forma, a logística reversa, que até a década de 80 era vista como um fluxo contrário ou inverso da logística tradicional, nos anos 90 passou também a ser reconhecida pela preocupação com o meio ambiente e com a redução das perdas na reutilização de produtos descartados [55,56].

Em geral, a logística tradicional tem como objetivo levar um determinado produto novo até o seu público alvo, saindo de um fabricante para vários consumidores, por conta disso, é mais fácil estruturar um canal de distribuição pois nesse fluxo o consumo é previsível. Na logística reversa o caminho é inverso, a distribuição se dá de vários consumidores até chegar ao fabricante. Não é mais possível prever a demanda de coleta, o retorno de um produto e a sua quantidade o que, em alguns casos, pode inviabilizar o processo de reaproveitamento. [56]

A logística reversa se enquadra em duas grandes áreas:

- Logística reversa de pós-consumo: atua no fluxo físico de produtos que atingiram o final do ciclo de vida útil ou usados com possibilidade de reutilização.
- Logística reversa de pós-venda: atua no fluxo físico de bens sem uso, ou com pouco uso, que por motivos como defeito de fabricação ou insatisfação do consumidor com o produto, devem retornar ao distribuidor direto.

Todo esse trabalho logístico faz parte, na verdade, de todo um sistema de gerenciamento de resíduos sólidos que vise a coleta, o tratamento e a disposição final adequados para pilhas e baterias. Existem vários fatores que são imprescindíveis para o sucesso de programas de gerenciamento de resíduos. Vale a pena destacar a participação ativa que o setor produtivo deve possuir. Uma das práticas importantes para pôr em prática essa filosofia é a de “Análise do Ciclo de Vida do Produto”, quando o fabricante assume a responsabilidade pelo produto desde o seu nascimento até sua morte e participa ativamente de sua destinação final.

Dentro desse contexto, alguns estudos têm sido feitos para propor canais de distribuição de logística reversa para baterias e pilhas usadas e, ao mesmo tempo, avaliando os mecanismos de gerenciamento desses resíduos no Brasil e no mundo [11,54,57–59]. Todos os estudos apontam que, para o bom funcionamento dos processos de gerenciamento é necessário o envolvimento dos fabricantes, da população e dos governos, por meio de uma legislação específica que regule, incentive e fiscalize uma destinação final adequada para esses resíduos.

2.3.3 Tipos de reciclagem

Existem três tipos principais de reciclagem de baterias: o processamento mineral, o hidrometalúrgico e o pirometalúrgico.

O processamento mineral é um processo físico de segregação das baterias para separação de materiais de interesse ou para concentração do material de interesse. Essa separação prévia traz como vantagem a redução de custos nos

processos posteriores fazendo com que em grande parte das vezes este tipo de tratamento seja a primeira etapa do processo de reciclagem, ou seja, é o tratamento inicial da sucata para as etapas posteriores [57].

Na via hidrometalúrgica os metais são dissolvidos em meio ácido, básico ou com o uso de microrganismos, biolixiviação. Posteriormente, os metais podem ser recuperados por precipitação, eletrólise ou ainda extração por solvente. Essa rota tem como vantagem a utilização de menos energia, no entanto, tem como desvantagens a produção de efluentes que carecem de tratamento e o alto custo com produtos químicos [57].

Na rota pirometalúrgica o material de interesse é obtido por processos que utilizam altas temperaturas. Isso acontece, por exemplo, com as pilhas secas de Zn-Mn, nas quais o mercúrio é eliminado e o Zinco é obtido por destilação. Assim como o cádmio que é obtido por destilação em baterias Ni-Cd [57,60]. Esse tipo de processo atualmente pode ser encontrado, em operação, em países como França, Suécia e EUA. Devido ao fato de utilizar altas temperaturas (800-1000 °C), ele tem como desvantagem o gasto energético e, como vantagem, a não geração de resíduos perigosos que necessitem de tratamento para serem dispostos [61].

2.3.4 Processos industriais atualmente existentes

Existem vários processos para reciclagem de pilhas e baterias no mundo. No Quadro 2 estão descritos alguns processos atualmente existentes, países nos quais estão em funcionamento e características principais [57].

Quadro 2. Resumo de processos industriais de reciclagem de pilhas e baterias.

NOME	ROTA*	PAÍS EM OPERAÇÃO	CARACTERÍSTICAS
SUMITOMO	P	Suíça	Processo criado para reciclagem de pilhas Zn-MnO ₂ consegue fazer a separação do Hg.
RECYTEC	M/P/H	Suíça	Similar ao Sumitomo, porém utiliza processamento mineral e hidrometalurgia para recuperar outros metais presentes em pilhas Zn-MnO ₂ . Consegue também obter Hg de lâmpadas fluorescentes.
SNAM-SAVAM	P	França	Recicla baterias de NiCd e NiMH.
SAB-NiFe	P	Suécia	Recicla baterias de NiCd.
INMETCO	P	EUA	Permite a recuperação de vários metais pela reciclagem de baterias NiCd, NiFe, NiMH, íons Li e Zn-MnO ₂ sem Hg.
WAEZ	P	EUA, Europa, Japão	Utilizado em vários países, bastante comum para tratamento de aciaria elétrica, objetivo principal é a obtenção de Zn.
TNO	H	Holanda	Desenvolvido principalmente para recuperação de Ni, Fe e Cd em baterias NiCd.
ACCUREC	P	Alemanha	Processo foi desenvolvido especialmente para a reciclagem de baterias de NiCd.
UMICORE	P/H	Bélgica	Reciclagem de Ni e Co de baterias Ni-HM e íon-Li, respectivamente, para posterior venda como precursores em novas baterias.

*M: Processamento Mineral; P: Pirometalúrgico; H: Hidrometalúrgico. Fonte: [9,57]

No Brasil, existem duas grandes empresas que promovem a reciclagem de baterias e pilhas exauridas. A Suzaquim, localizada na cidade de Suzano-SP, que usa uma combinação entre processos hidrometalúrgico e pirometalúrgico [8]. A Umicore, que possui filial em Guarulhos-SP, coleta baterias que são enviadas para Bélgica. Seu processo, ilustrado na Figura 10, é voltado para baterias tipo Ni-MH e íon-Li [9]. A Umicore utiliza uma combinação de processos pirometalúrgico e hidrometalúrgico para recuperação do níquel na forma de Ni(OH)₂ e de cobalto na forma de LiCoO₂ para novos cátodos de baterias. Como não é feito qualquer processo prévio de segregação da bateria, metais como alumínio e lítio são perdidos no processo enquanto cobre, ferro e manganês são recuperados em uma solução aquosa. Os terra-raras, comuns em baterias do tipo Ni-MH, são recuperados em forma de óxidos [62].

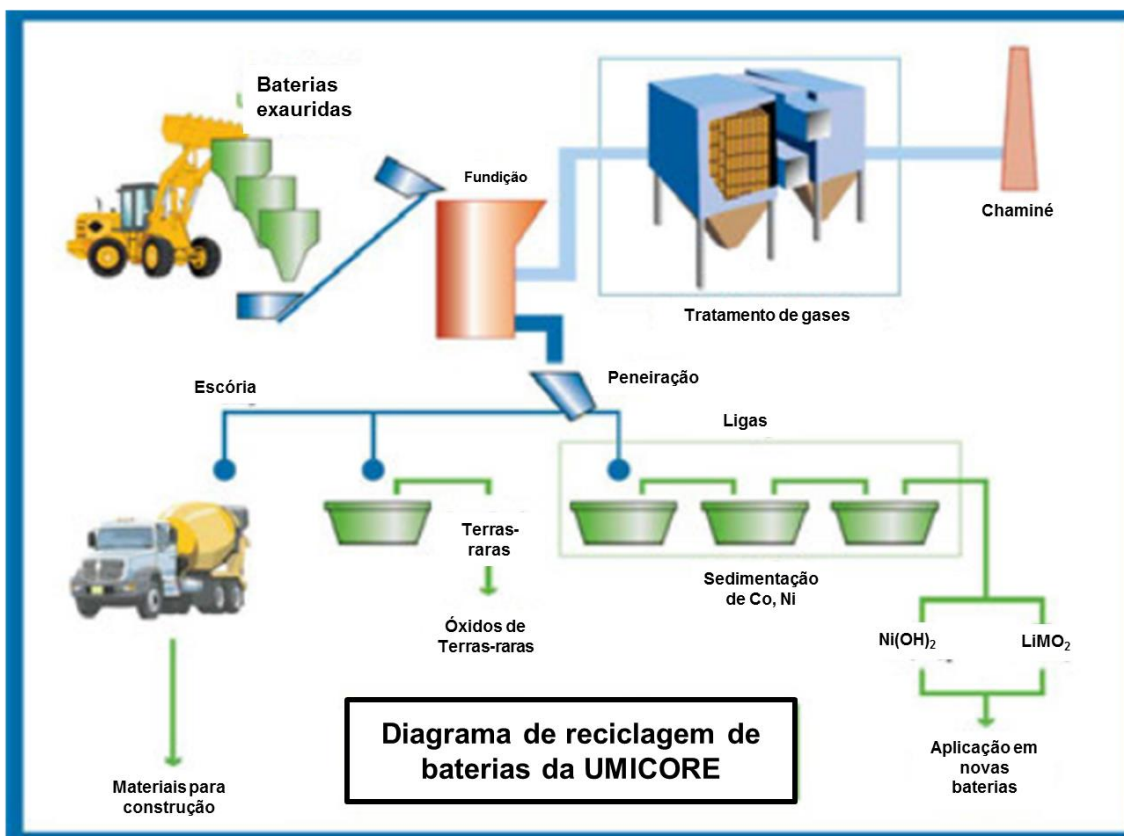


Figura 10. Processo de reciclagem da empresa Umicore [9].

2.4 Síntese de cátodos para baterias íon-Li

Desde que foi sintetizado pela primeira vez em 1981 por Mizushima [63], o LiCoO_2 foi um dos principais materiais usados como cátodo para baterias de íon-Li. Em razão disso, muitos estudos sobre esse material foram realizados e serviram de base para síntese dos cátodos, tais como: LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , e $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

A maior parte dos estudos busca encontrar uma boa performance eletroquímica para materiais com diferentes cristalinidades e tamanhos de partícula, variando-se os métodos de síntese e os precursores. Várias rotas foram propostas para a síntese do LiCoO_2 partindo de precursores de lítio como Li_2O_2 , Li_2CO_3 , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sendo misturados com precursores de cobalto como CoO , Co_3O_4 , Co , CoCO_3 e $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [34].

Quando o método de síntese utilizado são reações de estado sólido, necessita-se atingir elevadas temperaturas (850 a 900 °C) e longos tempos de duração para calcinação dos precursores. Além disso, as sínteses ocorrem com pouca

mistura podendo ocasionar aglomeração das partículas e heterogeneidade no produto final, comprometendo a sua performance eletroquímica. Por isso, métodos como *spray-drying*, combustão, hidrotermal e sol-gel também foram estudados.

O trabalho de Antolini (2004) apresenta uma grande quantidade de estudos que foram realizados variando os precursores e os métodos de síntese, acompanhando a cristalinidade e a morfologia do material [34]. Na Tabela 3 encontram-se alguns desses trabalhos que obtiveram HT-LiCoO₂.

Tabela 3. Precursores, métodos de síntese e morfologia do LiCoO₂.

Precursores	Método, temperatura e tempo de síntese	Fase e morfologia	Autores
LiOH, Li ₂ O ₂ e Acetato de Co	Reação de oxidação do Co ²⁺ em solução a 900 °C por 3 dias.	HT-LiCoO ₂	[64]
Li ₂ CO ₃ e Co ₃ O ₄	Precipitação hidrotermal do Co ₃ O ₄ , seguida de reação de estado sólido a 900 °C por 10h	HT-LiCoO ₂ , tamanho de partícula entre 3 – 8 µm	[65]
Nitratos de Li e Co	Método sol-gel com ácido poliacrílico a 550 °C por 1h	Partículas ultrafinas de HT-LiCoO ₂ com tamanho de 0,03 – 0,05µm	[66]
LiOH e Co(NO ₃) ₂	Processo de precipitação em solução aquosa, calcinação a 400 °C por 2h	HT-LiCoO ₂	[67]
Li ₂ CO ₃ , LiCl e CoCl ₂	Fusão salina, de 700-900 °C por 1h	Fase HT-LiCoO ₂ partículas entre 7-14 µm.	[68]

Fonte: Adaptado de Antolini (2004) [34]

Dentre os precursores de lítio, o Li₂CO₃ apresenta a vantagem de possuir uma temperatura de fusão de 723 °C, permitindo sínteses na faixa de 800 °C a 900 °C com formação de uma solução bifásica na qual o precursor de cobalto, que se apresenta no estado sólido, está imerso no carbonato fundido. Com isso, as reações podem ser realizadas em menor tempo e o produto final apresentará uma maior homogeneidade [34,69]. Por esse tipo de síntese, chamada fusão salina, pode-se obter partículas com tamanhos na faixa de 7-14 µm, segundo relatado nos estudos de Han (2001) (Tabela 3).

Com uma capacidade teórica de 278 mAh.g^{-1} , o LiCoO_2 quando usado em baterias apresenta uma capacidade específica efetiva de 140 mAh.g^{-1} . No trabalho de Okubo (2007) [70], partículas com tamanho inferior a 15 nm apresentaram capacidade específica abaixo de 100 mAh.g^{-1} , valor que pode ser considerado médio em termos de eficiência. Isso está de acordo com o trabalho de Levasser (2003) [71] que mostrou que o LiCoO_2 com um tamanho muito pequeno de partícula possui menor estabilidade no estado carregado e, segundo Han (2001) [68], menor vida útil.

Embora não haja um limite máximo especificado na literatura para o tamanho de partícula do LiCoO_2 , há um consenso que partículas grandes irão afetar a mobilidade dos íons Li^+ , diminuindo a taxa de carga e descarga, sendo reportados bons resultados para 17 nm [70]; 500 nm [72] e até 14 μm [68].

Em termos de microestrutura, o LiCoO_2 possui os parâmetros de rede a e c , da célula unitária hexagonal (Figura 4). O parâmetro a se refere a distância metal-metal dentro da camada e tem como dimensão padrão 2.809 Å. O parâmetro c refere-se a distância metal-metal entre camadas e tem como dimensão padrão 14.037 Å [17,34,73]. A variação nesses parâmetros pode gerar defeitos cristalinos e interferir na eficiência eletroquímica do material.

2.4.1 Síntese sol-gel

A síntese pelo método sol-gel consiste no preparado de diferentes compostos inorgânicos, partindo de uma solução líquida que é transformada em sol e, posteriormente, convertida em uma rede chamada gel [74].

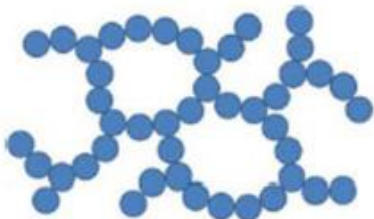
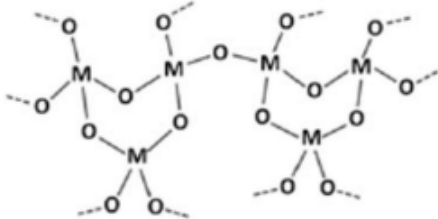
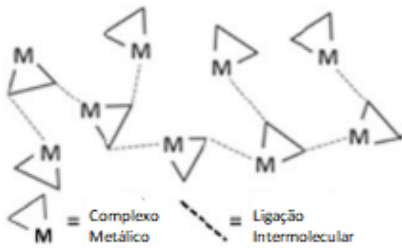
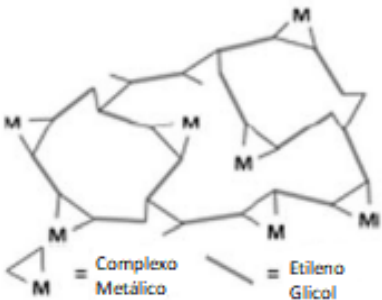
De forma geral, o sol pode ser definido como uma suspensão coloidal que é a dispersão de uma fase em outra, onde as partículas de uma das fases possuem uma dimensão entre 1 nm e 1 μm . A rigor, o sol é preparado a partir da hidrólise, seguida da condensação de um precursor alcóxido metálico., No entanto, vários tipos de suspensões coloidais podem ser consideradas como sol [74].

O gel, por sua vez, pode ser preparado de diferentes maneiras, o que leva a formação de diferentes materiais com a mudança de um simples parâmetro. Originalmente, o gel formado pela hidrólise e condensação de alcóxidos é a

precursora da técnica de sol-gel e uma das mais utilizadas. Ela se iniciou com a formação de géis a partir de alcóxidos de silício quando expostos ao ar atmosférico, verificou-se que primeiro ocorria a hidrólise dos alcóxidos, em seguida sua condensação.

No Quadro 3 encontram-se diferentes tipos de géis que podem ser formados no processo sol-gel.

Quadro 3. Diferentes géis formados em processos de síntese sol-gel. Adaptado de Danks, A. E., Hall, S. R. e Schnepp, Z. [74].

Tipo de gel	Ligação	Reagentes	Esquema do gel
Coloidal	Ligações de hidrogênio ou Van der Waals	Óxidos metálicos ou sóis de hidróxidos	
Polímero de oxano metálico	Ligações covalentes ou intermoleculares	Alcóxidos metálicos	
Complexos metálicos	Complexos metálicos ligados através de ligações intermoleculares	Solução concentrada de um complexo metálico	
Complexos poliméricos (método de Pechini)	Polímeros orgânicos conectados por ligações covalentes e coordenadas	Mistura de um poliálcool (etileno glicol) e um complexo metálico.	

Independentemente do tipo de gel, a grande vantagem desse método de síntese está baseada na produção de um material sólido a partir de um precursor bastante homogêneo. Isso ocorre pois a mistura é garantida ao nível atômico, o que permite a síntese de compostos metálicos complexos, como óxidos ternários e quaternários [74].

Considerando a reciclagem de baterias por via hidrometalúrgica, o método de síntese sol-gel pode ser um importante aliado. Isso porque na etapa de lixiviação pode-se utilizar um ácido orgânico para promoção da hidrólise de um cátodo exaurido, com formação da solução iônica. A remoção de água leva a polimerização e formação de uma solução coloidal sol. A desidratação leva a formação de um gel composto por complexos metálicos [75–79]. Dessa forma, evita-se o uso de produtos químicos nocivos ao meio ambiente (como H_2SO_4) e, ao mesmo tempo, utiliza-se uma técnica que gera um precursor com alta homogeneidade. Como outra vantagem, a calcinação do gel pode ser realizada em menores tempos (1 – 10 h) e temperaturas (550 a 750 °C) quando comparadas com as reações de estado sólido que podem chegar a 900 °C por 24 h [34].

2.4.2 Síntese de cátodos a partir da reciclagem de baterias íon-Li exauridas

Muitos dos estudos citados até o momento são baseados no uso de reagentes puros para síntese de LiCoO_2 e outros tipos de cátodos. No entanto, tendo como base o método de síntese e os precursores adequados, pode-se propor rotas de reciclagem das baterias exauridas para recuperação dos metais e síntese de novos compostos, principalmente novos cátodos.

Os processos hidrometalúrgicos para reciclagem de baterias são bastante estudados por ser uma rota que fornece uma versatilidade muito grande na recuperação dos metais de interesse. Um esquema genérico de reciclagem de baterias por via hidrometalúrgica pode ser visualizado na Figura 11. A partir da lixiviação, a recuperação dos metais pode seguir por via eletroquímica, por meio de precipitação química em forma de hidróxidos, carbonatos, sol-gel, entre outros ou por extração por solvente orgânico.

Antes do desmantelamento, as baterias devem ser descarregadas por uma questão de segurança, uma vez que um curto circuito pode ocasionar fogo na presença do eletrólito inflamável. No desmantelamento é possível fazer a separação dos componentes com maior razão custo/benefício: folhas de alumínio e cobre; cátodo e ânodo e o invólucro de aço.

O invólucro de aço é facilmente separado da bateria. Para que o cátodo e o ânodo fiquem aderidos às folhas de alumínio e cobre é usado fluoreto de polivinilideno (PVDF), por isso é comum que no processo de desmantelamento o material ativo fique aderido às folhas. Nesse ponto é importante salientar que as folhas de alumínio e cobre são materiais que possuem alto valor agregado no mercado de reciclagem e, portanto, um processo que separe os póis que compõem cátodo e ânodo de suas respectivas folhas pode representar um aumento na eficiência de recuperação nas etapas posteriores, principalmente do cobalto.

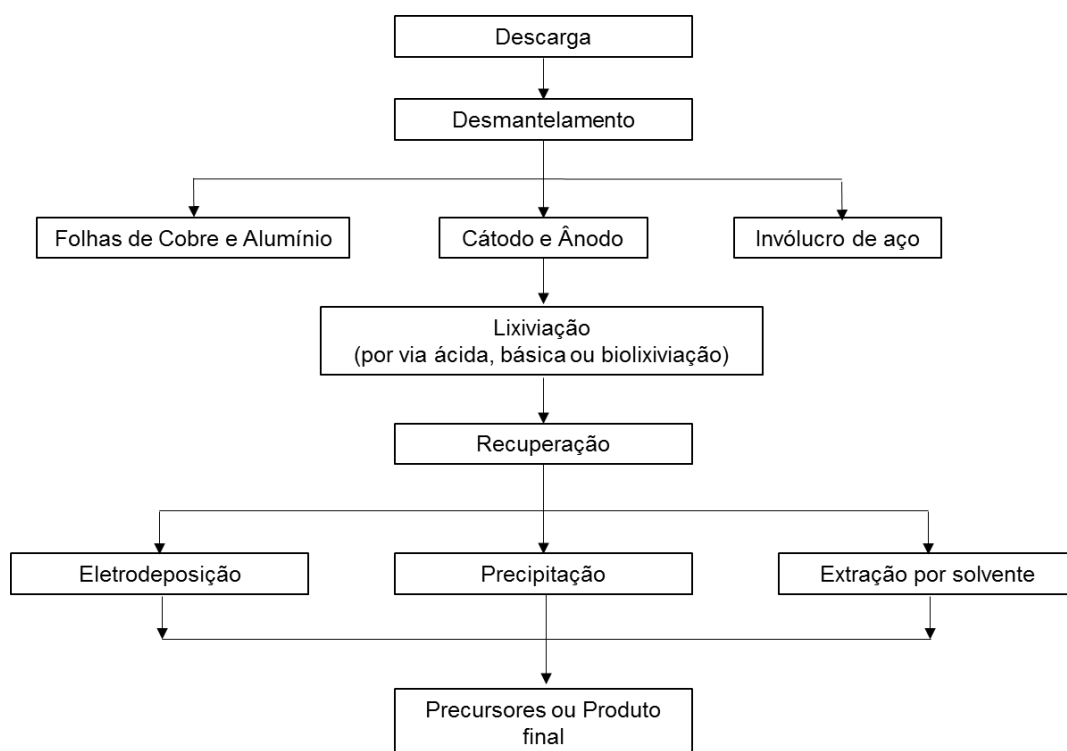


Figura 11. Esquema de reciclagem por rota hidrometalúrgica.

Li *et al.* [80] usaram pela primeira vez ultrassom para separar o LiCoO_2 da folha de alumínio em meio aquoso. O cátodo foi lixiviado com HCl e recuperado como

$\text{Co}(\text{OH})_2$ por precipitação com NaOH . No trabalho de Li *et al.* [1] usou-se N-metilpirrolidona (NMP) ao invés de água no banho de ultrassom para dissolver o PVDF e desprender o cátodo com maior rapidez. Esse processo apresenta como vantagem a obtenção de alumínio e cobre metálicos de forma pura e separados do cátodo. No entanto, podem elevar o custo com o uso de solvente orgânico em grande quantidade.

Essa necessidade de separar previamente os componentes da bateria é usada em diversos estudos, uma vez que a mistura de vários metais como Cu, Fe, Al, Mn, Co e Ni no processo de lixiviação pode encarecer o processo e diminuir a eficiência de recuperação dos metais.

De forma diferente, Gratz *et al.* [27] propuseram uma rota na qual diferentes tipos de cátodos (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 e $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$), são misturados com o ânodo (grafite) ainda aderidos às folhas de alumínio e cobre, conforme mostrado na Figura 12. Simulando um processo industrial, todos foram moídos juntos, incluindo a carcaça de aço que foi removida da mistura por separação magnética. O restante do material moído foi adicionado a uma solução de NaOH 2 mol.L^{-1} para dissolver o Al metálico.

Após dissolução do Al, o cátodo, os pedaços de folha de cobre, os plásticos e o ânodo são separados da solução básica por peneiração. Todo esse material é seco e peneirado, obtendo-se o pó do cátodo e do ânodo separado do cobre e do plástico. Cobre e plástico são separados por diferença de densidade. Assim como o pó do cátodo é separado do ânodo. A mistura de diferentes cátodos foi encaminhada para lixiviação com H_2SO_4 4 mol.L^{-1} e por meio de análises de espectroscopia de absorção atômica é possível obter a concentração dos metais em solução.

Como os cátodos que usam cobalto ainda estão em maioria, é feita uma adição de sulfatos de Mn e Ni para obtenção de concentrações molares equivalentes de Ni, Mn e Co (1:1:1) na solução lixiviada. Posteriormente, os três hidróxidos ($\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Mn}(\text{OH})_2$) foram recuperados por precipitação com NaOH 2 mol.L^{-1} . $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Mn}(\text{OH})_2$ são lavados, secos e misturados com Li_2CO_3 em um moinho de bolas por 48 h. O pó é pressurizado em formato de *pellets* e calcinados a 900°C por 15 h em atmosfera de ar. A caracterização do material mostrou que foi possível obter o óxido na estrutura lamelar, fase R3m,

com tamanho de partícula na faixa de 200-300 nm, mas sua capacidade eletroquímica não é relatada.

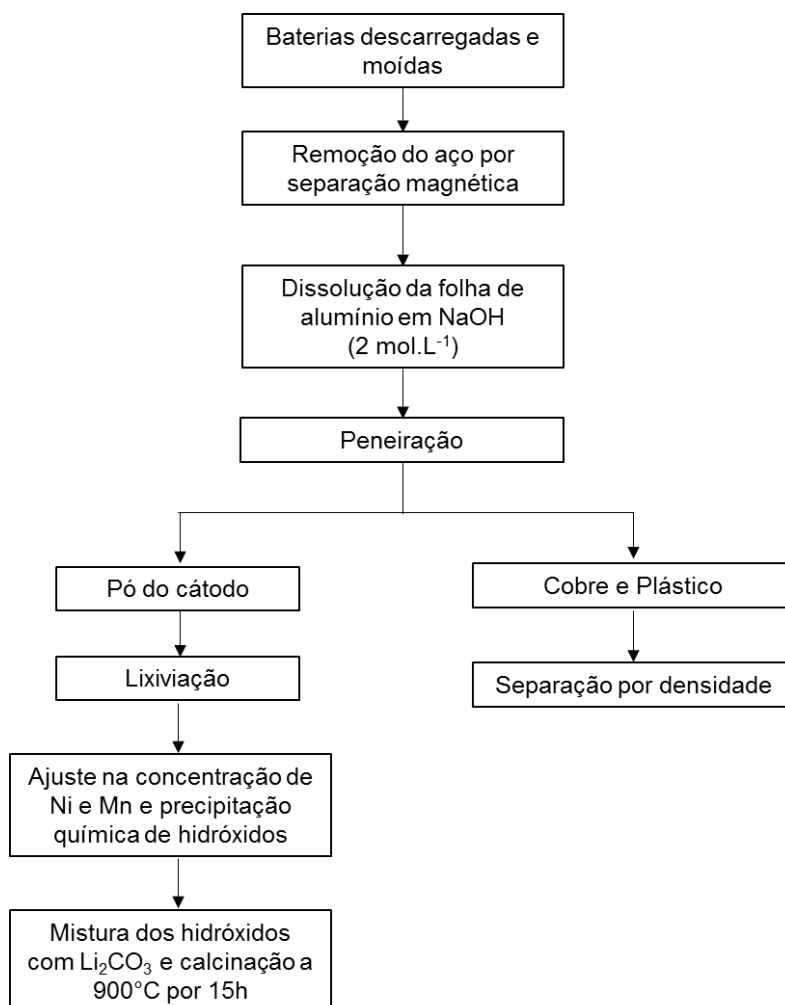


Figura 12. Fluxograma do processo de reciclagem de baterias íon-Li proposto por Gratz *et al.* [27]

No estudo de Sa *et al.* [44], a mesma solução lixiviada por Gratz *et al.* [27], foi utilizada para sintetizar um cátodo do tipo $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, seguindo um procedimento análogo ao da Figura 12. Nesse trabalho, o material produzido teve sua performance eletroquímica testada, obtendo-se resultados bastante satisfatórios para capacidade específica e vida útil. Na Figura 13 apresenta-se as imagens do material sintetizado. É possível observar que partículas de 0.5 – 1 μm se aglomeram formando partículas esféricas com tamanho aproximado de 10 μm .

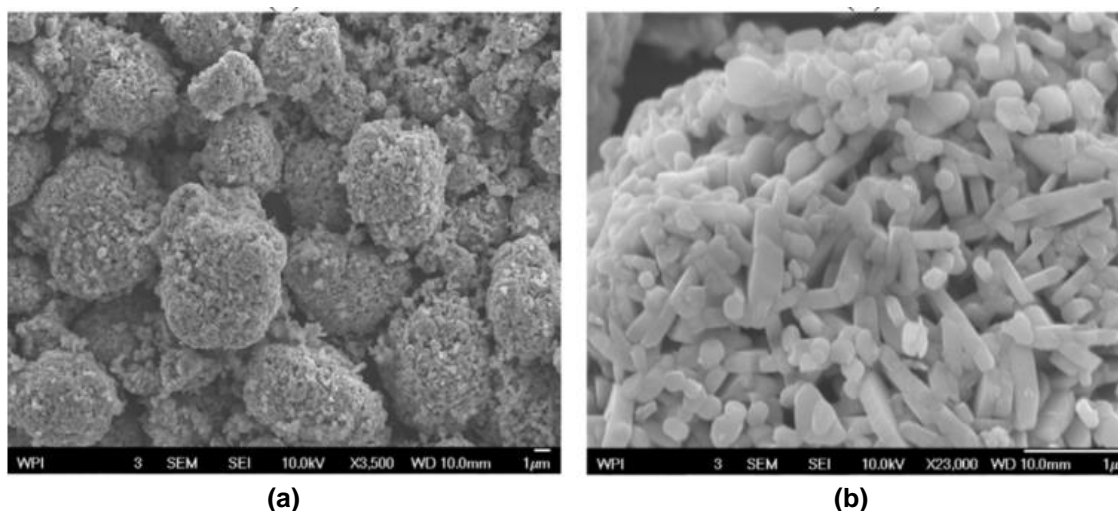


Figura 13. Imagens de MEV do material obtido por Sa (2015): (a) 3500x, (b) 23000x. Fonte: Adaptado de [44].

O material foi submetido a testes eletroquímicos para avaliar a capacidade específica em diferentes taxas de carga e descarga, conforme mostrado na Figura 14. No primeiro ciclo, a uma taxa de C/10, o cátodo alcança uma capacitância de 178 mAh.g^{-1} para carga e 158 mAh.g^{-1} na descarga. À medida que a taxa de descarga aumenta C/5, C/3, C/2, 1C, 2C e 5C a capacitância diminui para 155 mAh.g^{-1} , 149 mAh.g^{-1} , 142 mAh.g^{-1} , 127 mAh.g^{-1} , 114 mAh.g^{-1} e 94 mAh.g^{-1} , respectivamente.

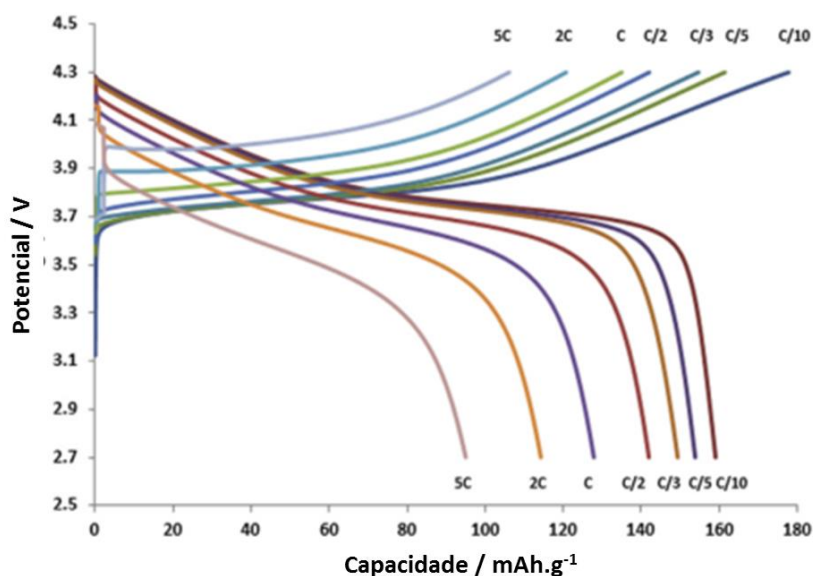


Figura 14. Capacidade para diferentes taxas de carga e descarga. Fonte: Adaptado de [44].

Os testes de capacidade específica para diferentes taxas de descarga em função do ciclo de vida estão ilustrados na Figura 15. Os resultados mostram que para as taxas de C/10, C/5, C/3, C/2, 1C e 2C o material se mantém com capacidade constante e uma retenção de carga superior a 95% durante todos os ciclos.

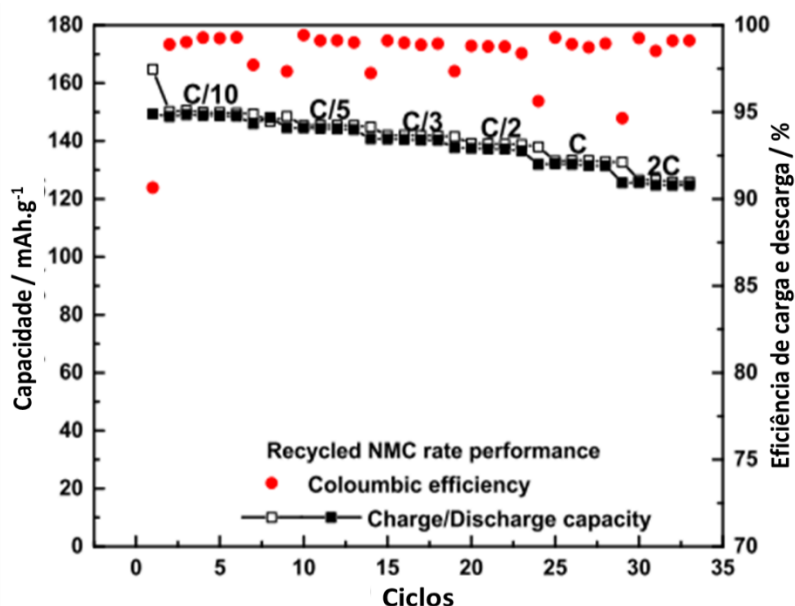


Figura 15. Capacidade em função dos ciclos de carga e descarga. Fonte: Adaptado de [44].

Todos esses resultados são satisfatórios para cátodos como $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ e demonstram que o método de reciclagem de baterias íon-Li proposto por Gratz (2014) é um processo tecnicamente viável. Sua viabilidade econômica é justificada em um trabalho proposto por Gratz (2013) [81], no qual foi avaliado que o custo de produção de um cátodo do tipo $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ pode chegar a US\$ 16.635/tonelada partindo dos reagentes comerciais, enquanto pelo processo de reciclagem esse custo pode ser de US\$ 6.195/tonelada.

Embora o uso de ácidos inorgânicos seja conveniente do ponto de vista econômico, várias pesquisas têm utilizado ácidos orgânicos nos processos de lixiviação [3]. Estudos têm reportado que ácido tartárico, ascórbico, málico, cítrico, oxálico e succínico possuem boas eficiências de lixiviação e comparados aos ácidos inorgânicos, são menos agressivos ao meio ambiente [3,49,51,77]. Os ácidos orgânicos também oferecem a oportunidade de recuperar os metais pelo método sol-gel, como estudado por Santana, 2017 [79] que lixiviou o LiCoO_2 com ácido cítrico e H_2O_2 . Ao evaporar boa parte da água a solução lixiviada transformou-se em sol, com posterior formação do gel contendo o cobalto e o

lítio. O processo de calcinação desse precursor levou à formação de um compósito de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ com propriedades fotocatalíticas.

2.5 Técnicas Eletroquímicas

2.5.1 Voltametria cíclica

A técnica de voltametria cíclica consiste na variação do potencial em função do tempo, a uma determinada velocidade de varredura (v), e como resposta obtém-se a variação de corrente. Na Figura 16A é ilustrada a variação constante entre um potencial inicial (E_i) e final (E_f), posteriormente invertendo o sentido de varredura voltando ao potencial de início [18,82].

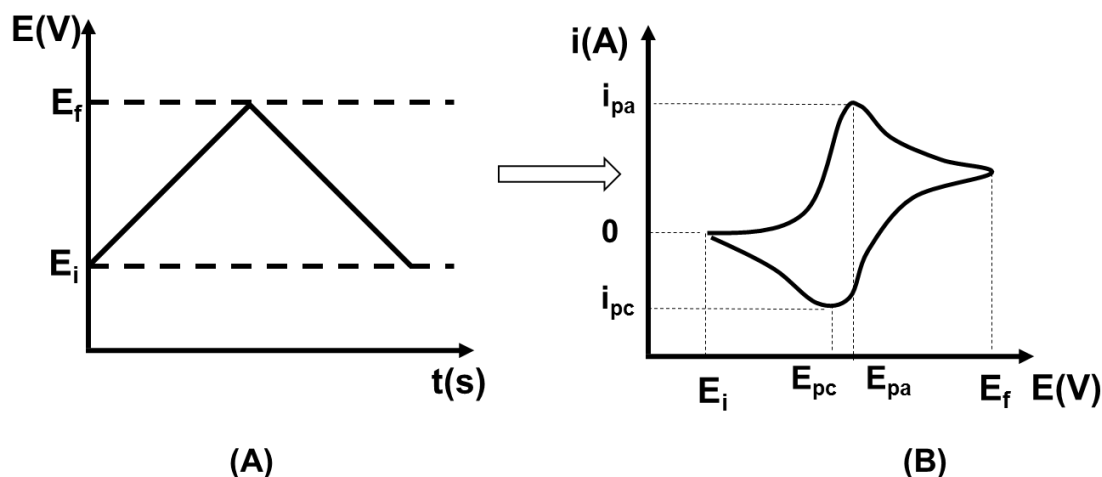


Figura 16. Exemplo de um experimento de voltametria cíclica. (A) Variação do potencial com o tempo entre E_i e E_f . (B) Voltamograma cíclico típico de variação da corrente em função do potencial. Fonte: o autor.

Na Figura 16B é ilustrada a variação de corrente em função do potencial, destacando parâmetros importantes como o potencial de pico anódico (E_{pa}), que é entendido como o potencial onde ocorre a reação de oxidação de uma espécie química e que gera i_{pa} como corrente resultante. No sentido inverso, ocorre a reação de redução da mesma espécie, agora no potencial de pico catódico (E_{pc}), gerando a corrente i_{pc} como resultante [18].

As correntes de pico e a diferença entre os potenciais de pico E_p ($E_p = E_{pa} - E_{pc}$), estão dentre alguns parâmetros importantes fornecidos pela voltametria cíclica

para determinar a reversibilidade de um processo. Em processos reversíveis, a razão entre as correntes de pico é igual a 1 e E_p deve ser igual a 0,059 V [18].

Em processos reversíveis, os picos anódico e catódico ocorrem em potenciais iguais. O deslocamento do pico anódico para potenciais superiores e do pico catódico para potenciais inferiores indicam diminuição dessa reversibilidade. [18,83].

Em termos qualitativos, a voltametria cíclica fornece informações importantes a respeito do mecanismo das reações pois mede os potenciais dos pares redox envolvidos no processo. Do ponto de vista quantitativo, a quantidade de espécies químicas adsorvidas na superfície do eletrodo apresenta uma relação linear com a corrente gerada pela oxidação ou redução dessas espécies, por isso, essa técnica também pode ser utilizada na quantificação de substâncias [18,83].

2.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A análise de espectroscopia de impedância tem como objetivo promover uma perturbação em um sistema por meio da aplicação de um sinal de potencial senoidal. Por ter pequena magnitude, é possível observar como o sistema se comporta desde a perturbação até atingir o estado estacionário. A perturbação gera um sinal de corrente alternada e mediante um monitoramento das relações entre o potencial aplicado e a corrente são obtidas as impedâncias do sistema e o ângulo de fase, que consiste na defasagem da corrente em relação ao potencial aplicado [82]. A relação matemática entre impedância (Z), potencial (E) e corrente (i) é dada pela Equação (8):

$$Z = E/i \quad (8)$$

Os sistemas eletroquímicos são baseados em processos de capacitância, resistência e indutância, por isso, a aplicação dos conceitos de impedância pode contribuir para uma melhor compreensão da relação entre corrente e potencial [84].

Importantes informações como transporte de carga (incluindo estimativa de velocidade de transferência), condutividade de filmes, capacitância redox e de

dupla camada e coeficientes de difusão de íons podem ser obtidas a partir das medidas de impedância e ângulo de fase.

Uma das formas de expressar os resultados obtidos nas medidas de impedância é por meio da criação de circuitos equivalentes. A aplicação desse conceito baseia-se nas semelhanças entre o comportamento da célula eletroquímica e um circuito elétrico padrão, baseado em resistores, capacitores e indutores. Por exemplo, a dupla camada elétrica, proposta pelo modelo de Helmholtz, se assemelha a um capacitor de placas paralelas (C_d). Na interface eletrodo/solução, existe a resistência à transferência de carga, comportamento que se assemelha a um resistor (R_{ct}), que está em paralelo com C_d . Os íons transferem a carga pela solução, porém, eles enfrentam uma resistência (R_s) pela migração na solução. Outro componente muito importante diz respeito aos processos de transferência de massa, chamado de impedância de Warburg (W) [84,85].

2.6 A dupla camada elétrica

Quando um metal puro está imerso em uma solução aquosa com eletrólitos, por exemplo, cobre em sulfato de cobre, ocorrem reações de oxidação e redução na superfície do metal. O equilíbrio será atingido após algum tempo e, neste momento, a velocidade das reações catódica e anódica se igualam [86].

Na Figura 17 encontra-se uma representação esquemática de um eletrodo carregado negativamente. Na superfície, encontram-se dipolos (moléculas de água) adsorvidos e também íons negativos adsorvidos por adsorção específica, ou seja, interação química e não eletrostática. Essa região é conhecida como Plano Interno de Helmholtz (PIH). Mais afastado da superfície, no Plano Externo de Helmholtz (PEH), encontram-se cátions, solvatados. Os planos carregados funcionam como placas paralelas em um capacitor e essa estrutura é conhecida como dupla camada elétrica [86].

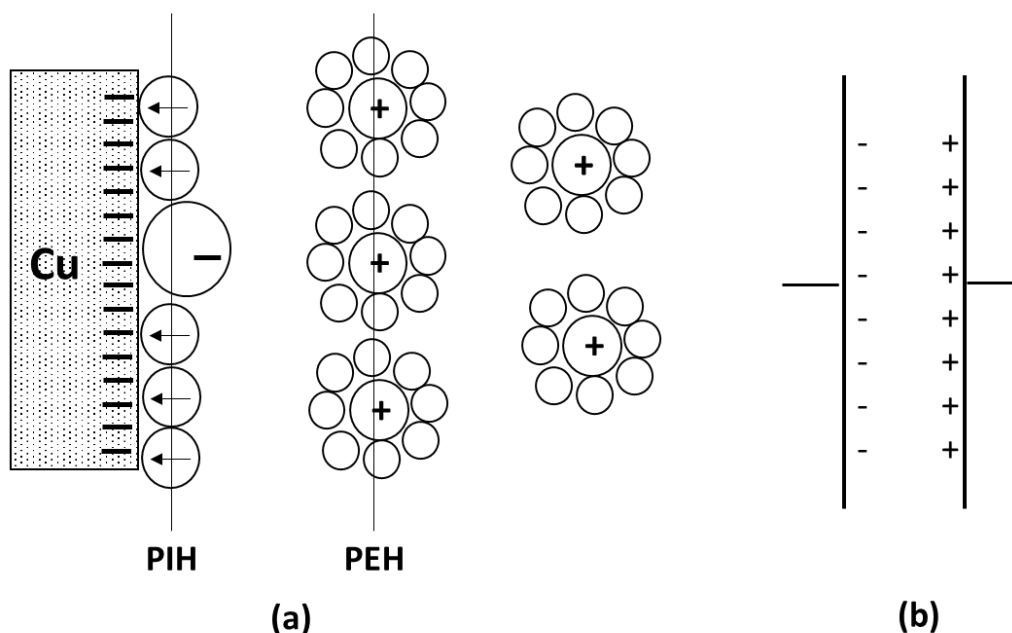


Figura 17. (a) Representação esquemática para o caso de um eletrodo carregado negativamente, com dipolos adsorvidos na superfície e íons solvatados. (b) Capacitor de placas paralelas que representa um circuito elétrico equivalente ao metal imerso em uma solução. Adaptado de [86].

2.7 Sobrepotencial

Dado um sistema em que um eletrodo esteja imerso em uma solução, na interface entre os dois há uma diferença de potencial elétrico. Essa diferença de potencial na verdade é formada por dois componentes: a diferença de potencial existente entre eletrodo/solução no equilíbrio, com ausência de corrente ($\Delta\phi_e$) e o sobrepotencial (η) que é o potencial imposto por uma contribuição externa proveniente de um potenciostato. Essa relação pode ser expressa pela equação:

$$\Delta\phi = \Delta\phi_e + \eta \quad (9)$$

O sobrepotencial é, portanto, a polarização na superfície do eletrodo que desloca o sistema do equilíbrio.

De acordo com a lei de Faraday, a passagem de corrente elétrica através de uma interface eletrodo/solução pode levar a uma reação eletroquímica através da qual reagentes transformam-se em produtos. Para que essa reação ocorra, algumas etapas básicas devem acontecer e a Figura 18 ilustra esse processo.

Na primeira etapa, A, a espécie a ser reduzida (O) deve se aproximar da interface eletrodo/solução, onde ocorrerá a transferência de carga. Em seguida, a

transferência de carga se concretiza e a espécie oxidada (O) é reduzida (R) e, ao mesmo tempo, ocorre o transporte da carga elétrica envolvida na reação em direção ao outro eletrodo, garantido a neutralidade eletrônica da solução.

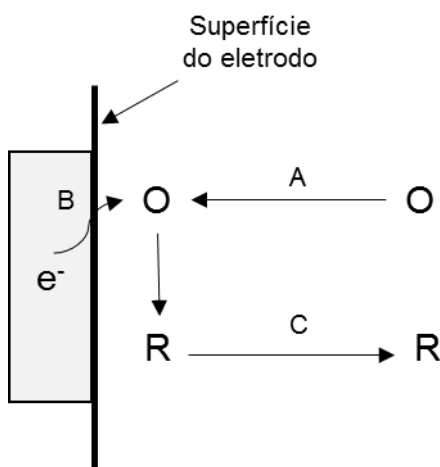


Figura 18. Esquema ilustrando etapas de uma reação de redução de uma espécie oxidada O na forma reduzida R.

A velocidade da reação eletroquímica será determinada pela etapa lenta que pode ser uma ou mais das três etapas descritas na Figura 18.

Quando a concentração da espécie oxidada (O) é baixa e/ou a corrente é grande, a quantidade da espécie oxidada na superfície do eletrodo pode acabar e, portanto, a velocidade da reação será determinada pela taxa com que essa espécie se aproxima da superfície, etapa A da Figura 18. Isso acarreta uma variação no potencial do eletrodo, chamado de sobrepotencial de difusão [86].

Em um sistema eletroquímico onde a concentração do reagente for elevada e/ou a corrente for baixa, a etapa limitante da reação será a etapa B, ou seja, a transferência de carga do eletrodo para a espécie O, ou vice-versa. Essa etapa é limitada pela energia de ativação da reação e quando isso acontece, a variação do potencial do eletrodo de trabalho é chamada de sobrepotencial de ativação [85,86].

Se a concentração dos íons responsáveis pelo transporte de carga para o seio da solução for pequena ou, de forma equivalente, a condutividade do eletrólito for baixa, a etapa C será a etapa lenta e irá interferir no potencial do eletrodo. Esse fenômeno resulta o sobrepotencial de queda ôhmica [85,86].

2.8 Eletrocatalise

Na maioria dos casos estudados em eletroquímica aplicada observa-se que o eletrodo não participa do processo reacional, servindo apenas como um doador ou receptor de elétrons. Entretanto, há casos que o eletrodo prove sítios para adsorção de reagentes, ou intermediários e, assim como na cinética convencional, ele exerce a função de catalisador ou, mais especificamente, eletrocatalisador, quando se trata de uma reação eletroquímica [18].

Na eletrocatalise, estudam-se sistemas que ocorrem polarização por ativação, nos quais a velocidade da reação é determinada pela reação de transferência de carga (etapa B da Figura 18). Se uma reação eletroquímica ocorre com velocidades diferentes, dependendo do material que compõe o eletrodo, então pode-se dizer que ocorre eletrocatalise [18].

Considerando uma reação genérica de Oxidação (O) e Redução (R) ocorrendo na superfície do eletrodo:



A velocidade da reação direta pode ser definida como:

$$v = k C_o \quad (11)$$

Nas quais C_o é a concentração das espécies químicas oxidadas e k é a constante de velocidade da reação catódica.

Pela lei de Faraday:

$$i = nFv \quad (12)$$

Na qual, i é a corrente existente na reação catódica, n é o número de elétrons, F a constante de Faraday (96500 C mol^{-1}) e v a velocidade da reação catódica.

Substituindo a Eq. (11) na Eq. (12):

$$i = nFkC_o \quad (13)$$

A constante da reação, k representa a constante de Arrhenius e pode ser expressa da seguinte forma:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (14)$$

Na qual k_0 é o fator de colisões entre a espécie oxidada com a superfície do eletrodo. O ΔG é a energia de ativação da reação catódica, R é a constante ideal dos gases ($8,314 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura reacional expressa em K.

Substituindo a Eq. (14) na Eq. (13), tem-se

$$i = nFC_0 k_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (15)$$

O ΔG da Eq. 15 é escrito como:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + \Delta G_{EL}^\circ \quad (16)$$

Sendo ΔG a energia de ativação total, contribuição da energia de ativação química, ΔG° , e da energia de ativação elétrica, ΔG_{EL}° .

Substituindo a Eq. (16) na Eq. (15), tem-se:

$$i = nFC_0 k_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ + \Delta G_{EL}^\circ}{RT}\right) \quad (17)$$

A energia de Gibbs elétrica é escrita como:

$$\Delta G_{EL}^\circ = \beta F \Delta \phi \quad (18)$$

Na qual β é uma constante de proporcionalidade, F a constante de Faraday e $\Delta \phi$ é a diferença de potencial total, que é uma soma do sobrepotencial (η) e da diferença de potencial já existente no sistema ($\Delta \phi_e$):

$$\Delta \phi = \Delta \phi_e + \eta \quad (19)$$

Considerando que no equilíbrio $\eta = 0$, então $\Delta \phi = \Delta \phi_e$, substituindo na Eq. (18) e depois na Eq. (17), tem-se:

$$i = nFC_0 k_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ + \beta F \Delta \phi_e}{RT}\right) \quad (20)$$

Essa equação pode ser reescrita e simplificada para uma reação envolvendo apenas um elétron ($n = 1$), então:

$$i = B \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (21)$$

Que pode ser manipulada fornecendo a seguinte equação:

$$\ln i = \ln B - \frac{\Delta G}{RT} \quad (22)$$

Na qual $B = FC_0 k_0 \exp\left(-\frac{\beta F \Delta \phi_e}{RT}\right)$.

A Eq. (22) é semelhante a uma equação de reta do tipo $y = b - ax$. A determinação da medida de corrente de uma reação em diferentes temperaturas permite obter um gráfico $\ln i \times (1/T)$ e a energia de ativação que se encontra no coeficiente angular $(-\Delta G/R)$ é obtida experimentalmente.

Segundo Ticianelli & Gonzales (1998), o fenômeno de eletrocatalise tem sua etapa determinante de velocidade governada pela equação de Tafel

$$\eta = a - b \ln i \quad (23)$$

Na qual, i é a densidade de corrente (A) e η o sobrepotencial (V) aplicado pelo potenciostato [18].

A Eq. (22) está diretamente relacionada com a Eq. (23). O sobrepotencial aplicado a uma reação irá interferir na sua energia de ativação. Por meio de um experimento simples de voltametria de varredura linear, é possível obter a variação da corrente em função do potencial. Quando essa variação de potencial é feita passando pelo potencial de circuito aberto, ou seja, pelo potencial de equilíbrio, obtém-se a densidade de corrente de troca (i_0), que é quando na reação da Eq. (10) a corrente da reação catódica se iguala a corrente da reação anódica.

A obtenção da corrente de troca pode ser feita em um gráfico $\log i$ vs η , conforme ilustrado na curva de Tafel genérica da Figura 19.

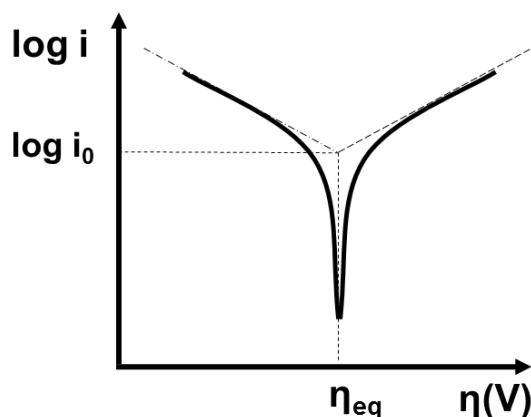


Figura 19. Curva de Tafel para uma reação genérica.

A corrente de troca (i_0), obtida em uma curva de Tafel, é utilizada na Eq. (22) em função da temperatura, como explicado.

2.8.1 Aplicação eletroquímica de óxidos de cobalto: catalisador em reações de desprendimento de oxigênio

A reação de desprendimento de oxigênio (RDO) desempenha um importante papel no funcionamento de dispositivos de conversão e armazenamento de energia, como células combustíveis, baterias metal-ar e eletrólise de água. No entanto, o uso desses dispositivos em grande escala é limitado pela cinética lenta típica da reação de desprendimento de oxigênio. Por isso, o estudo por materiais com capacidade de acelerar esse tipo de processo tem sido extremamente importante [87–90].

Materiais como Platina, IrO_2 e RuO_2 são muito conhecidos pelas suas propriedades catalíticas aplicadas à RDO, mas o alto custo e a escassez de seus componentes tornam o uso em grande escala algo inviável. Assim, o baixo custo, a alta atividade eletrocatalítica e o longo ciclo de vida estão entre as principais características para um material ser aplicado como catalisador na reação de desprendimento de oxigênio [87,89,90].

A eletrólise da água é preferível em meio alcalino por oferecer menor risco de corrosão aos componentes do dispositivo quando comparado com o meio ácido. A cinética da RDO está baseada em um mecanismo que envolve quatro etapas,

sendo que em cada etapa ocorre a transferência de um elétron. Isso faz com que o acúmulo de energia seja muito grande, tornando a reação lenta [91].

A Eq. (24) representa a reação global de produção de gás oxigênio a partir da oxidação da hidroxila.



Considerando a aplicação em RDO, materiais a base de Fe, Mn e Pb possuem performance eletroquímica baixa quando comparados com Pt, Ir e Ru. No entanto, materiais a base de Cobalto, principalmente na forma de Co_3O_4 , têm apresentado resultados promissores como eletrocatalisadores para esse fim e estudos que variam a forma de síntese e a morfologia dos óxidos têm sido realizados [89–99]. Na Tabela 4 encontram-se alguns compostos a base de Co e as energias de ativação obtidas em RDO por diversos autores.

Tabela 4. Valores de energia de ativação em reações de desprendimento de oxigênio, obtidos para catalisadores heterogêneos a base de Co.

Catalisador	Energia de ativação (kJ mol ⁻¹)	Referência
Co/SiO ₂	61,7 – 75,5	[100]
Co/SBA-15	67,4	[101]
Co/ZSM5	69,7	[102]
Co/AC	59,7	[103]
Co/CX-I	48,3	[104]
Co/CX-G	62,9	[104]
Co ₃ O ₄ -rGO/PMS	26,5	[105]

A boa performance dos compostos a base de Co está na formação do par redox Co^{3+}/Co^{4+} . O composto Co_3O_4 possui os íons Co^{2+} e Co^{3+} nos sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. Estudos demonstram que sob um processo eletroquímico o Co^{2+} é oxidado a Co^{3+} e, posteriormente, é oxidado a Co^{4+} . Esse estado mais oxidado é o verdadeiro responsável pela oxidação da hidroxila da Eq. (24) [97,106].

O composto LiCoO_2 , como discutido previamente, possui excelente performance como cátodo de baterias íon-Li, no entanto, seu uso como eletrocatalisador em reações de desprendimento de oxigênio é pouco estudado. Tanto na estrutura lamelar, chamado HT- LiCoO_2 , quanto na estrutura cúbica, chamado LT- LiCoO_2 , esse material, possui íons Co^{3+} capazes de serem oxidados se tornando materiais ativos na reação de desprendimento de oxigênio.

2.8.2 Aplicação eletroquímica de óxidos de cobalto: sensores não enzimáticos na quantificação de ácido ascórbico

A reciclagem de baterias permite a recuperação dos metais de transição e sua reutilização como matéria-prima para diversos tipos de compostos, como cátodos de baterias, ou outros materiais como sensores e catalisadores. São vários os trabalhos existentes na literatura que mostram as múltiplas aplicações dos óxidos de cobalto, manganês e níquel.

Os sensores eletroquímicos são materiais capazes de mensurar o comportamento de uma determinada espécie química em um sistema e/ou mensurar a sua concentração por meio de técnicas eletroquímicas. Em geral, a medição pode ser feita por técnicas potenciométricas, amperométricas ou condutométricas. Em técnicas amperométricas, com voltametria cíclica, a resposta do sensor eletroquímico depende da corrente elétrica que varia em resposta às mudanças de concentração do analito de interesse [107].

As aplicações mais comuns relatadas na literatura do uso de sensores eletroquímicos são baseadas na determinação de glicose [108], pesticidas [109], ácido ascórbico [110], bem como de fertilizantes industriais [111].

O ácido ascórbico pode ser facilmente oxidado, por isso sua detecção em um sensor eletroquímico é relativamente simples. Sua oxidação eletrocatalítica pode ser visualizada em um voltamograma cíclico apresentando um pico anódico, por formar um par redox com o ácido dehidroascórbico [112]. A Figura 20 mostra a reação de oxidação do ácido ascórbico com a perda de 2 elétrons.

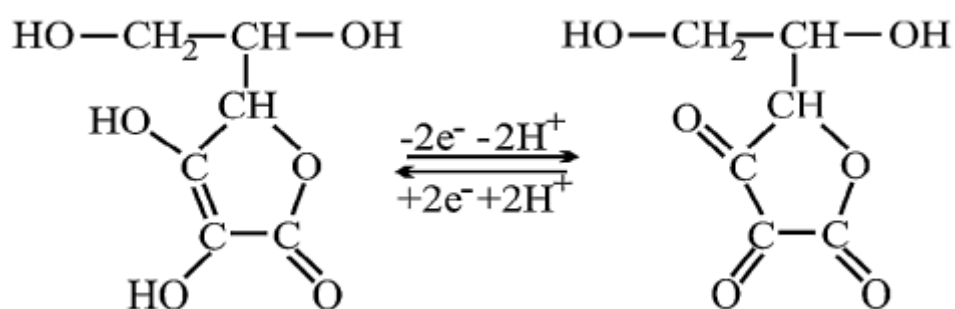


Figura 20. Par redox mostrando o ácido ascórbico à esquerda, e o ácido dehidroascórbico à direita [112].

Óxidos como Co_3O_4 e MnO_2 têm sido utilizados com grande sucesso como sensores eletroquímicos não enzimáticos e a explicação para isso está nas propriedades eletrocatalíticas. Especificamente no caso do Co_3O_4 , o princípio de funcionamento está na formação dos íons Co^{4+} que são os responsáveis pela atividade catalítica [97,106].

Dentre as diversas morfologias para o Co_3O_4 , nanopartículas no formato octaédrico, expondo as 6 faces planares (1 1 1) têm sido avaliadas com ótimas propriedades catalíticas. O crescimento desses planos é favorecido quando na calcinação houver a presença de uma matriz carbonácea [113].

2.9 Pseudocapacitores

Os capacitores eletroquímicos são dispositivos capazes de produzir energia elétrica a partir do transporte de carga na dupla camada elétrica ou através de reações de oxidação e redução do material do eletrodo. O comportamento típico de um capacitor eletroquímico se baseia numa relação linear entre a carga armazenada em um intervalo de potencial [114].

Na Figura 21 é ilustrado um comportamento típico de descarga, a corrente constante, de dois tipos diferentes de capacitores eletroquímicos: pseudocapacitor e capacitor eletroquímico de dupla camada (CEDC).

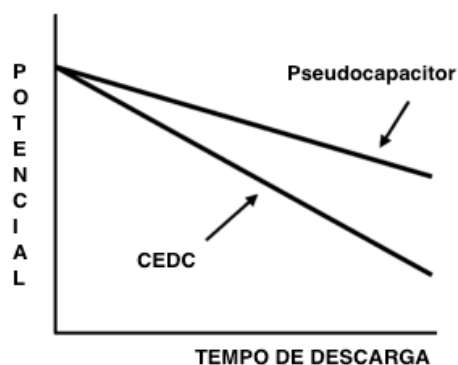


Figura 21: Curva de descarga típica para um CEDC e um pseudocapacitor. Adaptado de Winter e Brodd [115].

Embora CEDC e pseudocapacitor tenham a mesma essência eletroquímica, os dois se diferem na forma como ocorre o armazenamento de energia. O CEDC se baseia no acúmulo de íons do eletrólito na dupla camada elétrica que se forma na superfície do eletrodo. Essa aproximação entre íons do eletrólito e eletrodo é puramente eletrostática. Nos pseudocapacitores ocorre transporte de carga através da dupla camada, originando reações de oxidação e redução que ocorrem na superfície do eletrodo [114,115].

Óxidos metálicos têm sido bastante utilizados como pseudocapacitores. Um dos compostos mais promissores é o RuO_2 . No entanto, devido à complexidade de extração e manejo do rutênio, a busca por materiais que usem metais com maior aplicabilidade comercial é grande. Para isso, óxidos de metais como: Mn, Co, Ni, V, Mo e Ir vem sendo estudados como possíveis candidatos para substituir o RuO_2 [116].

O óxido de cobalto, Co_3O_4 , novamente aparece como material promissor para aplicação como pseudocapacitor e a origem disso está no par redox $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{4+}$. Existem relatos na literatura de materiais a base de Co_3O_4 com capacitância específica de 74 F g^{-1} até 746 F g^{-1} dependendo do método de síntese e do compósito ao qual está associado [116].

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

Nesse capítulo são descritos os procedimentos experimentais realizados ao longo deste trabalho. Na Figura 22 encontram-se as etapas de como a parte experimental desse trabalho está disposta.



Figura 22. Divisão das etapas experimentais.

Os processos de reciclagem foram estudados por duas rotas hidrometalúrgicas que se diferem pelo tipo de ácido usado na lixiviação e pelo método de síntese dos materiais reciclados.

Na rota hidrometalúrgica A, utilizou-se ácido inorgânico para promover a lixiviação do cátodo da bateria exaurida. Após a recuperação dos metais, o material final foi obtido através de uma reação sólido-líquido em alta temperatura.

Na rota hidrometalúrgica B, utilizou-se o ácido orgânico na etapa de lixiviação. A síntese seguiu pelo método sol-gel e posterior calcinação do precursor.

Os cátodos das baterias exauridas e os materiais obtidos pela reciclagem foram caracterizados por diversas técnicas e esses procedimentos são descritos separadamente. Todos os materiais sintetizados foram estudados por métodos eletroquímicos para verificar as suas aplicações tecnológicas.

3.1 Processo Hidrometalúrgico A

3.1.1 Lixiviação do cátodo da bateria exaurida e síntese do material por reação líquido-sólido em alta temperatura

O cátodo exaurido foi extraído de uma bateria de *notebook* da marca HP®. O desmantelamento da bateria de íon-Li foi realizada após verificar que a mesma se encontrava descarregada, fazendo-se a leitura da tensão com o auxílio de um multímetro. A bateria de íon-Li foi manualmente desmantelada e separada nas partes que a compõem: ânodo, cátodo, coletor de corrente e invólucro. O cátodo foi encaminhado para caracterização por DRX, Raman e MEV.

Após o desmantelamento, seguiram-se as etapas conforme indicado no fluxograma da Figura 23. Pesou-se 9,26 g de pó contendo uma mistura do cátodo e do ânodo que foi adicionado a 450 mL de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ e 50 mL de água oxigenada 30% v/v, sob aquecimento por 2 horas a 80 °C. A solução lixiviada foi filtrada para separar o ânodo insolúvel.

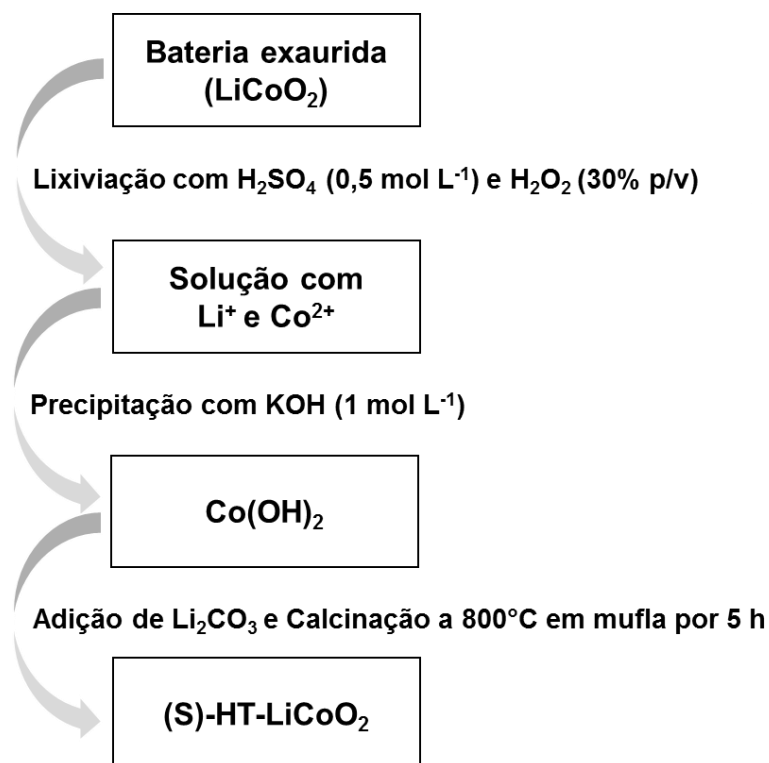


Figura 23. Etapas do processo de reciclagem por reação sólido-líquido em alta temperatura.

Após a filtração, o lixiviado foi neutralizado com KOH 1 mol L⁻¹ a uma taxa de 2 mL/min até um pH de 8,9 e precipitação de Co(OH)₂. Filtrou-se a mistura e secou-se o precipitado em estufa por 24h a 80 °C. Lavou-se material precipitado com água destilada para remoção de íons que pudessem estar adsorvidos no precipitado como K⁺, Li⁺ e SO₄²⁻. Monitorou-se a água de lavagem com BaCl₂ e a lavagem foi feita até que não ocorresse mais a precipitação de BaSO₄. Secou-se o precipitado novamente a 80 °C por 24 h, macerado e peneirado a 65 *mesh*. A massa de Co(OH)₂ ao final do processo foi de 6,9859 g.

O cobaltato de lítio sintetizado, agora nomeado de (S)-HT-LiCoO₂, foi obtido misturando 1 g de Co(OH)₂ com 0,4 g de Li₂CO₃. Efetuou-se a reação em um forno mufla a 800 °C por 5 h obtendo-se uma massa de 0,9366 g de LiCoO₂.

3.1.2 Caracterização eletroquímica e aplicação do (S)-HT-LiCoO₂ como cátodo de bateria: preparação do eletrodo e da célula eletroquímica

Preparou-se uma mistura contendo a amostra do (S)-HT-LiCoO₂, negro de fumo (CABOT) e fluoreto de polivinilideno (PVDF) (Aldrich, PA) na proporção de

85:10:5 m/m/m que foi dispersa em NMP (n-metilpirrolidona) formando uma pasta. Esta pasta era espalhada sobre o substrato de Pt (0,5 cm²) através de gotejamento com o auxílio de uma seringa. Em seguida, o eletrodo era aquecido a 120 °C durante 20 min, e levados a estufa a 60 °C por 24 h.

Foram realizadas medidas de voltametria cíclica e carga/descarga galvanostática. A célula era constituída por duas lâminas de lítio metálico (como contra eletrodo e eletrodo de referência), juntamente com o eletrodo de trabalho. Esta célula foi montada dentro da caixa seca em atmosfera inerte (Ar). Como eletrólito utilizou-se uma solução 1 mol L⁻¹ de LiClO₄ em carbonato de etileno/carbonato de dimetileno (EC/DMC) na razão volumétrica 1:1.

A voltametria cíclica foi conduzida em temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 0,1 mV.s⁻¹, na faixa de 3,2 – 4,2 V (vs Li/Li⁺). Os testes de carga/descarga eram realizados na mesma faixa de potencial, a uma taxa C/10, para C = 140 mAh.g⁻¹, em modo galvanostático. A capacidade foi calculada baseando-se na massa ativa do material, m = 0,37 mg presente no eletrodo. Esses testes eletroquímicos foram realizados no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica (LaPE), na Universidade Federal de São Carlos, utilizando um AUTOLAB PGSTAT 20.

3.1.3 Aplicação do (S)-HT-LiCoO₂ como catalisador em reações de desprendimento de oxigênio (RDO): preparação do eletrodo e da célula eletroquímica

Prepararam-se misturas contendo a amostra do (S)-HT-LiCoO₂, negro de fumo (CABOT) e fluoreto de polivinilideno (PVDF) (Aldrich, PA) na proporção de 85:10:5 m/m/m, respectivamente, e dispersas em NMP (n-metilpirrolidona) formando uma pasta que foi espalhada sobre o substrato de Ni (0,5 cm²) com um pincel. Os substratos foram aquecidos a 120 °C durante 20 min até evaporação do NMP. Esse compósito, uma folha de Ni (0,5 cm²) e uma placa de Pt (1 cm²) foram os três eletrodos de trabalho usados.

A célula era constituída por um eletrodo de trabalho, um contra eletrodo de Pt e um eletrodo de referência de Hg/HgO. Como eletrólito utilizou-se uma solução 1 mol L⁻¹ de KOH. Foram realizadas medidas de voltametria cíclica e

cronoamperometria usando AUTOLAB PGSTAT 128N (Metrohm®) e um banho com controle automático de temperatura.

3.2 Processo Hidrometalúrgico B

3.2.1 *Lixiviação do cátodo da bateria exaurida e síntese dos materiais pelo método sol-gel*

O cátodo de uma bateria de *notebook* da marca Dell® foi lixiviado em uma solução de ácido málico (AM) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com 2% em volume de H_2O_2 30% (m/v). A proporção foi de 10 g de cátodo para 1 L de solução lixiviante. Após 2 h sob agitação constante a 80°C a solução foi filtrada para remover o *carbon black*. Adicionou-se Li_2CO_3 à solução final até que a proporção Li : (Co+Ni+Mn) fosse de 1,10 : 1 ou 1,20 : 1, conforme ilustrado no fluxograma da Figura 24.

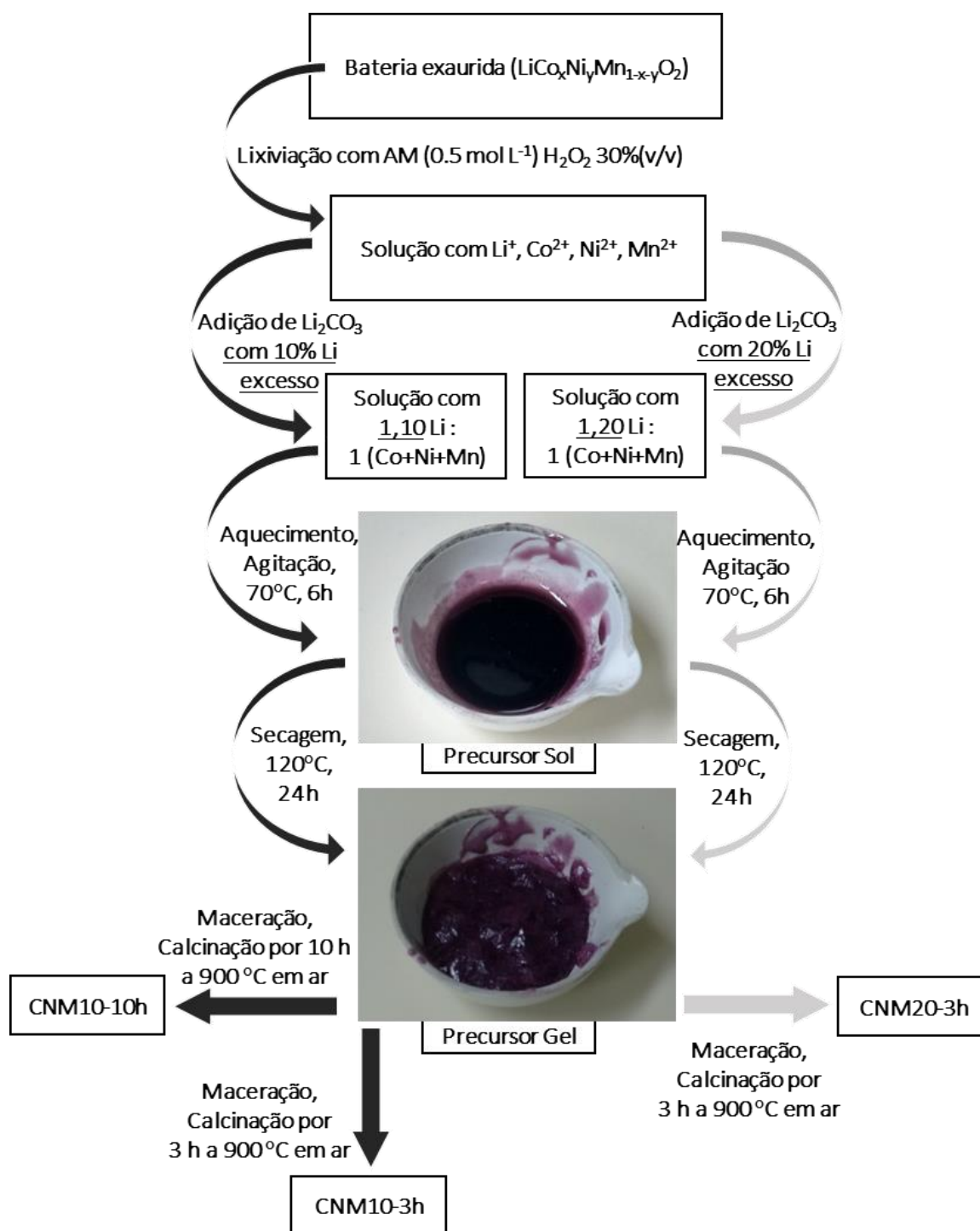


Figura 24. Etapas do processo de reciclagem via método sol-gel.

Para obtenção da quantidade de material ativo presente no cátodo exaurido foram realizadas medidas de TG e ICP-OES, obtendo-se também a quantidade de Li presente. A massa de Li a ser adicionada foi calculada em função da massa de Li_2CO_3 . O ácido málico possui boa eficiência de lixiviação e para efeitos de cálculo considerou-se uma eficiência de 100% de dissolução do material ativo.

Para formação do sol, um volume da solução foi aquecido a 70 °C por 6h. Após secagem em estufa a 120 °C por 24 h, o sol transforma-se no gel, conforme ilustrado na Figura 24. O gel foi macerado e calcinado a 900 °C em atmosfera de ar por 10 h ou por 3 h.

Nessa rota de síntese foram obtidos três produtos. Os nomes que serão utilizados para referência e as principais condições de síntese são listadas da seguinte forma:

- CNM10-10h: adicionou-se um excesso de Li de 10% antes da formação do sol e foi calcinado por 10 h
- CNM10-3h: adicionou-se um excesso de Li de 10% antes da formação do sol e foi calcinado por 3 h
- CNM20-3h: adicionou-se um excesso de Li de 20% antes da formação do sol e foi calcinado por 3 h

3.2.2 Caracterização eletroquímica e aplicação do CNM10-10h, CNM10-3h e CNM20-3h como cátodos de bateria: preparação do eletrodo e da célula eletroquímica

Para o material CNM10-10h, foi preparada uma mistura contendo a amostra, negro de fumo (CABOT) e fluoreto de polivinilideno (PVDF) (Aldrich, PA) na proporção de 85:10:5 m/m/m que foi dispersa em NMP (n-metilpirrolidona) formando uma pasta. Esta pasta foi espalhada sobre o substrato de Pt (0,785 cm²) através de gotejamento com o auxílio de uma seringa. Em seguida, o eletrodo foi aquecido a 120 °C durante 20 min, e levados a estufa a 60 °C por 24 h. Foram preparados 09 eletrodos para esse material e cada eletrodo continha uma massa do material ativo de, aproximadamente, 0,80 – 0,90 mg.

Foram realizadas medidas de voltametria cíclica e carga/descarga galvanostática. A célula era constituída por duas lâminas de lítio metálico (como contra eletrodo e eletrodo de referência), juntamente com o eletrodo de trabalho. Esta célula foi montada dentro da caixa seca em atmosfera inerte (Ar). Como eletrólito utilizou-se uma solução 1 mol L⁻¹ de LiClO₄ em carbonato de etileno/carbonato de dimetileno (EC/DMC) na razão volumétrica 1:1.

A voltametria cíclica foi conduzida em temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$, na faixa de $2,4 - 4,4 \text{ V}$ (vs Li/Li^+). Os testes de carga/descarga foram realizados na mesma faixa de potencial, a uma taxa C/10, para $C = 140 \text{ mAh.g}^{-1}$, em modo galvanostático. A capacidade foi calculada baseando-se na massa ativa do material presente no eletrodo.

Os eletrodos das amostras CNM10-3h e CNM20-3h foram preparados da mesma forma que a CNM10-10h. Na voltametria cíclica, utilizou-se eletrodo de Pt ($0,785 \text{ cm}^2$) como substrato do compósito. Foi utilizada uma célula de três eletrodos com eletrólito LiClO_4 1 mol L^{-1} em EC:DMC 1:1, sendo o lítio metálico utilizado como contra eletrodo e como eletrodo de referência. A velocidade de varredura foi de $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ entre os potenciais de $3,2$ e $4,4 \text{ V}$ versus Li/Li^+ .

Para os testes galvanostáticos das amostras CNM10-3h e CNM20-3h utilizou-se um substrato de Al ($0,785 \text{ cm}^2$) com eletrólito LiPF_6 1 mol L^{-1} em EC:DMC 1:1. Utilizou-se uma célula de dois eletrodos (tipo *coin cell*) sendo lítio metálico utilizado como eletrodo de referência e como contra eletrodo. O potencial de corte variou de $2,5$ e $4,5 \text{ V}$ vs Li/Li^+ . A densidade de corrente de carregamento e descarregamento utilizada foi de 14 mA g^{-1} .

Foram realizados testes prolongados com 15 ciclos de carga apenas na amostra CNM20-3h. O eletrodo foi preparado na proporção 80:10:10 (CNM20-3h: negro de fumo: PVDF), a massa de material ativo foi de $5,8 \text{ mg}$ e os testes eletroquímicos foram realizados na taxa de C/10.

Todos esses testes eletroquímicos foram realizados no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica (LaPE), na Universidade Federal de São Carlos, utilizando um AUTOLAB PGSTAT 20.

3.2.3 Aplicação do CNM10-10h como pseudocapacitor e sensor não enzimático: preparação do eletrodo e da célula eletroquímica

O eletrodo de trabalho foi preparado fazendo uma mistura contendo a amostra do CNM10-10h, negro de fumo (CABOT) e fluoreto de polivinilideno (PVDF) (Aldrich, PA) na proporção de 85:10:5 m/m/m, respectivamente. O material foi disperso em NMP (n-metilpirrolidona) formando uma pasta que foi espalhada

sobre o substrato de Ni ($0,5 \text{ cm}^2$) com um pincel. O substrato foi aquecido a 120°C durante 20 min até evaporação do NMP. A célula era constituída pelo eletrodo de trabalho, um contra eletrodo de Pt e um eletrodo de referência de Hg/HgO. Como eletrólito utilizou-se uma solução 1 mol L^{-1} de KOH.

Os testes de pseudocapacitors do CNM10-10h foram estudados por meio de voltametria cíclica (VC) fazendo 100 ciclos no intervalo de $0,20 - 0,50 \text{ V}$ com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} e 1000 ciclos no intervalo de $0,20 - 0,45 \text{ V}$ a 10 mV s^{-1} . A capacitância específica foi calculada para os ciclos 1, 50 e 100 na VC a 1 mV s^{-1} e nos ciclos 1, 500 e 1000 na VC a 10 mV s^{-1} .

Foram realizados testes para verificar a aplicação do material como sensor de ácido ascórbico. Adicionou-se alíquotas de $500 \mu\text{L}$ de uma solução de ácido ascórbico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Após cada adição, a solução era homogeneizada com agitação magnética que era desligada para realização das voltametrias cíclicas. As voltametrias foram feitas no intervalo $0,20-0,50 \text{ V}$ a 10 mV s^{-1} . Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas no potenciostato Metrohm® AUTOLAB 128N.

3.3 Caracterização das baterias exauridas e dos materiais sintetizados por DRX, TG, ICP-OES, MEV, Raman e MET

Ao longo desse trabalho foram utilizados dois equipamentos para realização das análises de Difração de raios-X (DRX): BRUKER D8 ADVANCE e Shimadzu XRD-600 equipado com um filtro de Ni. Ambos usaram a radiação monocromática Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) variando 2θ de 10° a 90° . Em alguns materiais foram investigadas as propriedades estruturais com refinamento Rietveld usando o software Maud Refinement®.

As análises de TG foram feitas com um TGA Instruments SDTQ600 em cadinho de Alumina, sob atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de 10°C/min .

As análises de Espectroscopia Raman foram realizadas com um microscópio cofocal Alpha 300R (Witec). Os espectros foram obtidos usando-se como fonte de excitação um laser de Nd:YAG (comprimento de onda = 532 nm) e uma lente

Nikon com aumento de 100 vezes ($NA = 0,90$). Para cada espectro, foi utilizado um tempo de integração de 100 ms.

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas com um equipamento da Zeiss (modelo EVO-MA10, Oxford instruments), operando a 20 kV e as imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram obtidas usando um JEOL/JEM-1400 operando a 120 kV.

As medidas de ICP-OES foram realizadas em um Espectrômetro Optima 7000 DV, PerkinElmer, EUA. Os parâmetros do equipamento consistem num gerador de frequência de 1300 W, fluxo do nebulizador de $0,8 \text{ L min}^{-1}$, fluxo auxiliar de $0,2 \text{ L min}^{-1}$, fluxo do plasma de 15 L min^{-1} , fluxo da amostra de $1,50 \text{ mL min}^{-1}$. As linhas espectrais foram Al 396,153 nm, Co 238,892 nm, Li 670,784 nm, Mn 257,610 nm, Ni 221,648 nm e Cu 324,752 nm.

As soluções foram preparadas dissolvendo-se a amostra de interesse em uma solução contendo 85% de HNO_3 (3 mol L^{-1}) e 15% de H_2O_2 (30% v/v) em volume. A proporção utilizada para lixiviação foi de 10 g de amostra por L de solução lixivante.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Processo Hidrometalúrgico A: Síntese térmica, caracterização e estudo eletroquímico do HT LiCoO_2 , obtido a partir de Co(OH)_2 reciclado de uma bateria exaurida de íons Li

4.1.1 Síntese térmica do LiCoO_2 a partir da reação entre Li_2CO_3 e Co(OH)_2

A reação de síntese do LiCoO_2 a partir do Li_2CO_3 e Co(OH)_2 foi realizada em um forno de análise termogravimétrica com fluxo de ar sintético, como mostrado na Figura 25, e a variação de massa em relação ao tempo é mostrada em destaque.

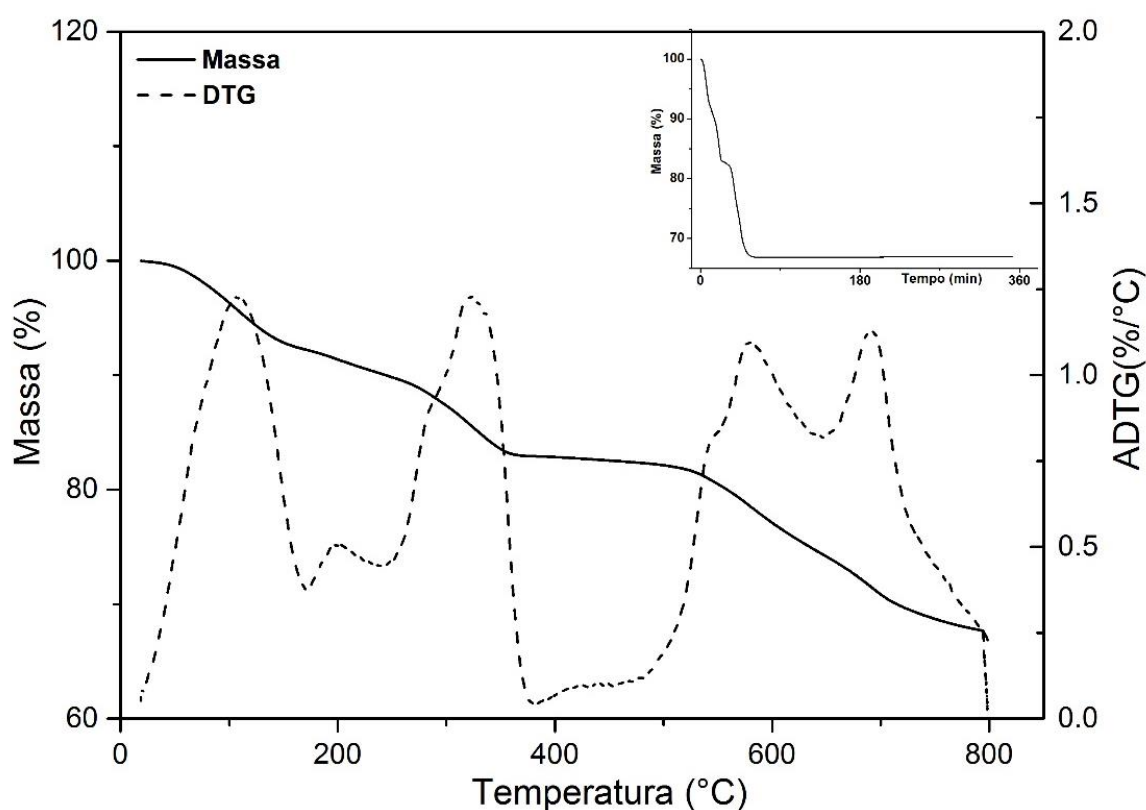
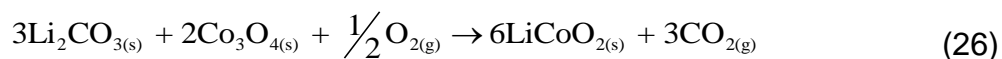
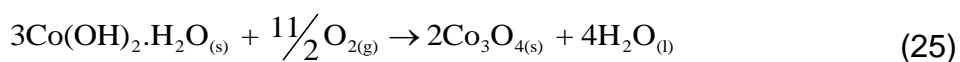


Figura 25. ATG da reação entre Co(OH)_2 e Li_2CO_3 .

A temperatura variou até 800 °C e permaneceu constante por 5 horas. Com 60 minutos de análise, a temperatura atinge 800°C e a partir de 70 minutos não há mais variação de massa. Os três picos localizados em 107,5 °C, 202,8 °C e 323,4 °C na curva da ADTG correspondem a liberação de água conforme mostrado na Eq. 25 [30]. O primeiro pico pode ser atribuído à água de hidratação do Co(OH)_2

e os dois últimos correspondem à oxidação do hidróxido de cobalto. A massa de água liberada nessa etapa equivale 17,10% da amostra. Os picos em 578,9 °C e 693,5 °C representam uma perda de massa total de 16% e correspondem a produção de gás carbônico como mostrado na Eq. 26 [34].



A síntese do (S)-HT-LiCoO₂ ocorreu em uma mufla sob as mesmas condições.

4.1.2 Caracterização do cátodo da bateria exaurida (cátodo LiCoO₂) e do material sintetizado ((S)-HT-LiCoO₂) por DRX, Espectroscopia Raman e ATG/ADTG

Os difratogramas do cátodo da bateria exaurida (cátodo LiCoO₂) e do material sintetizado ((S)-HT-LiCoO₂) foram comparados com três difratogramas do banco de dados do *Joint Committee on Standards Powder Diffraction* (JCPDS): LiCoO₂ (grupo espacial $R\bar{3}m$, fase HT-LiCoO₂) cartão número 16-427 [117], LiCoO₂ (grupo espacial $Fd\bar{3}m$, fase LT-LiCoO₂) cartão número 36-1004 [118] e Co₃O₄ (grupo espacial $Fd\bar{3}m$) cartão número 42-1467 [119]. Todos os gráficos estão ilustrados na Figura 26. Tanto no cátodo da bateria exaurida quanto no (S)-HT-LiCoO₂ foi possível confirmar a presença de HT-LiCoO₂ (grupo espacial $R\bar{3}m$) e a presença em pequena quantidade de Co₃O₄.

O difratograma do Co₃O₄ apresenta alguns ângulos em comum com as fases LT e HT-LiCoO₂, no entanto, os picos em 32,2° e a alta intensidade do pico em 36,85° são característicos da fase Co₃O₄. O pico em 32,2° aparece nas amostras analisadas, como indicado na figura, e o pico em 36,85° aparece com uma alta intensidade, quando comparado o pico mais intenso.

A distinção entre essas fases LT e HT-LiCoO₂ por meio de difração de raios-X não é tão simples pois elas apresentam picos de difração muito próximos, como os picos mais intensos em 18,96° (HT-LiCoO₂) e 18,6° (LT-LiCoO₂) [120]. No entanto, como pode ser observado, o pico em 45,3° é característico apenas da fase HT-LiCoO₂ e aparece nas amostras analisadas.

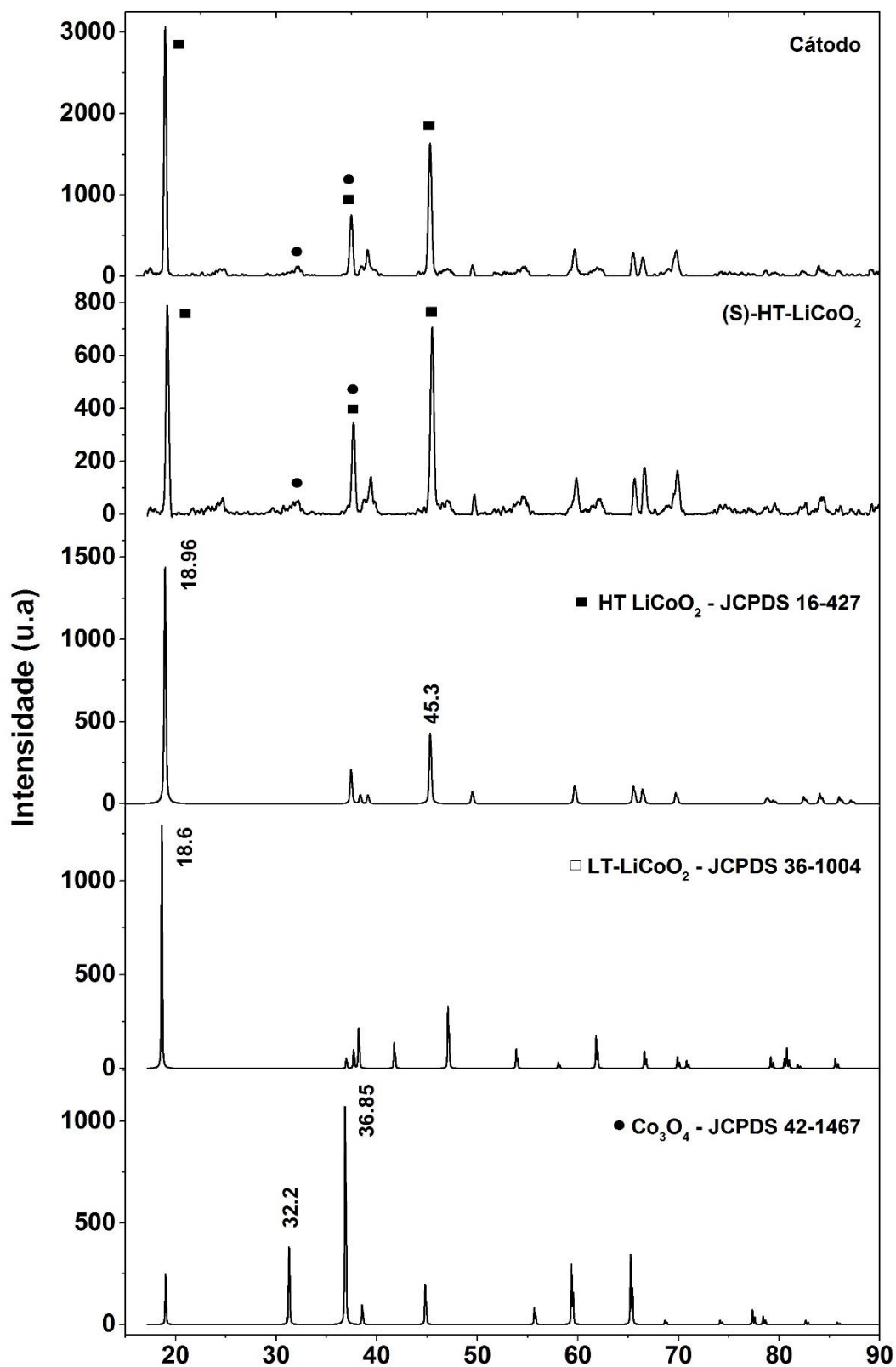
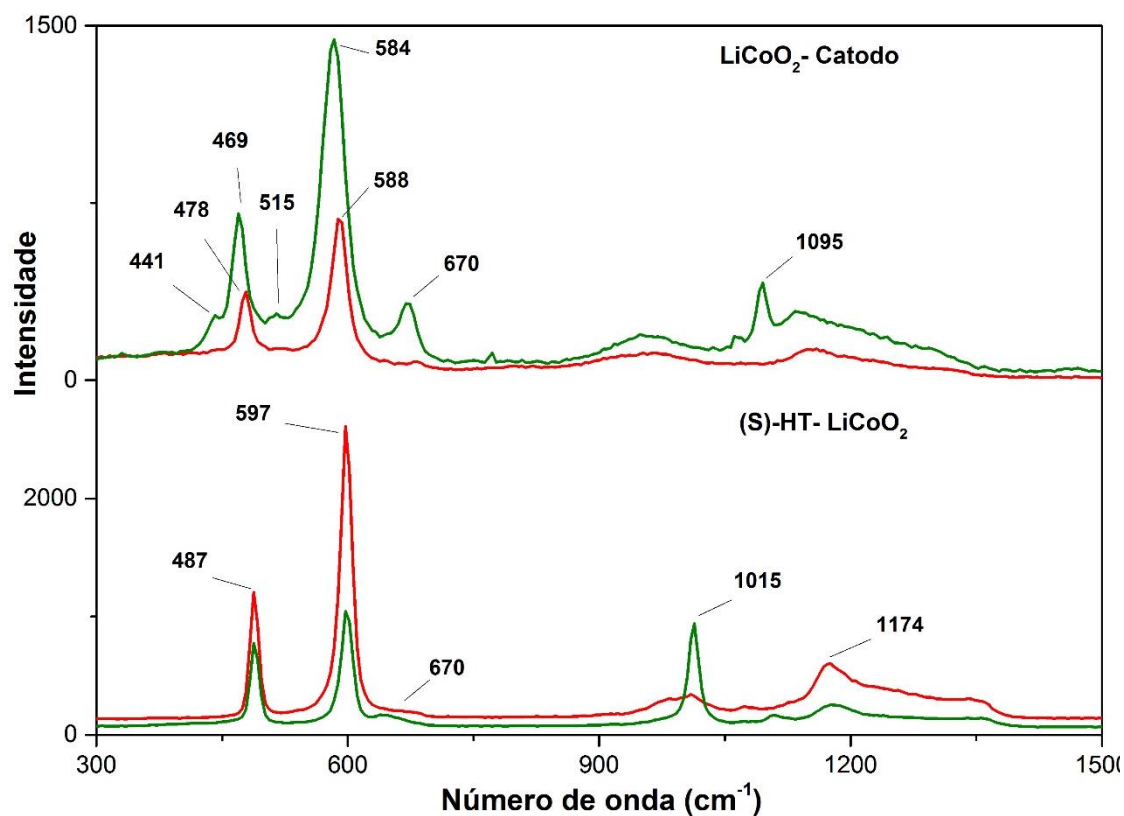


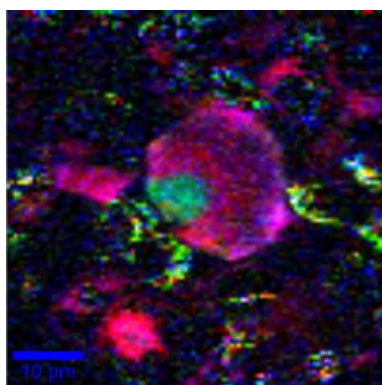
Figura 26. DRX do cátodo de bateria exaurida (Cátodo), do óxido sintetizado ((S)-HT-LiCoO₂), do HT-LiCoO₂ (JCPDS 16-427), LT-LiCoO₂ (JCPDS 36-1004) e Co₃O₄ (JCPDS 42-1467).

A distinção entre as fases HT-LiCoO₂ e LT-LiCoO₂ pode ser ainda mais elucidada por meio de espectroscopia Raman. Na Figura 27A encontram-se os espectros Raman do cátodo proveniente da bateria exaurida e do material sintetizado. A imagem do cátodo da bateria exaurida e do material sintetizado encontram-se nas Figura 27B e C, respectivamente. Na Figura 27B é possível observar a presença de duas fases com cores predominantes verde e vermelho. O espectro Raman da fase verde no LiCoO₂-Cátodo é caracterizado por uma banda característica de Co₃O₄ em 670 cm⁻¹ e bandas sobrepostas entre 440 e 585 cm⁻¹. As bandas em 469 cm⁻¹ e 584 cm⁻¹ são atribuídas à fase HT-LiCoO₂ enquanto as bandas em 441 cm⁻¹ e 515 cm⁻¹ são atribuídas às fases LT-LiCoO₂ e Co₃O₄ [3,23,39,120–123].

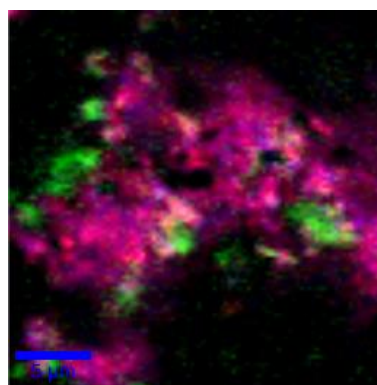
A fase verde trata-se de uma mistura de diferentes compostos e o aparecimento de Co₃O₄ está de acordo com alguns estudos que detectam a formação de Co₃O₄ como um dos fatores responsáveis pela diminuição da eficiência de baterias íon-Li [1,2,23]. A banda em 1095 cm⁻¹ não é característica do cátodo e pode ser atribuída à impureza. O espectro Raman da fase vermelha apresenta duas bandas características de HT-LiCoO₂. A banda em 478 cm⁻¹ é atribuída ao modo E_g do estiramento da ligação Co-O e a banda em 588 cm⁻¹ é atribuída ao modo A_{1g} relativo à deformação das ligações O-Co-O [39,124].



(A)



(B) – LiCoO₂ CÁTODO



(C) – (S)-HT-LiCoO₂

Figura 27. (A) Espectro Raman e imagens (B) do cátodo da bateria exaurida e (C) do óxido sintetizado.

O espectro Raman do composto sintetizado, (S)-HT-LiCoO₂, possui duas fases que são visualizadas na imagem da Figura 27C, uma fase vermelha (predominante) e uma verde. O espectro Raman da fase vermelha confirma a presença de HT-LiCoO₂ devido aos modos vibracionais A_{1g} e E_g. Devido a transições eletrônicas que ocorrem no Co, o modo A_{1g} apresenta um sinal

elevado e o aparecimento de sobretons do modo A_{1g} aparecem em 1174 cm^{-1} [124]. Há o aparecimento de uma banda com intensidade muito baixa aproximadamente em 670 cm^{-1} devido a presença de Co_3O_4 , confirmando o pequeno pico de difração do difratograma de raios-X da Figura 26. O espectro da fase verde contém bandas em 1015 cm^{-1} que pode ser atribuída a sulfatos remanescentes da lixiviação [125]. Portanto, a fase verde pode ser considerada uma mistura de fases de HT-LiCoO_2 e sulfatos.

A presença de sulfatos foi investigada por meio de ATG do material sintetizado (S)- HT-LiCoO_2 em atmosfera de ar sintético variando a temperatura até $1200\text{ }^\circ\text{C}$, como mostrado na Figura 28.

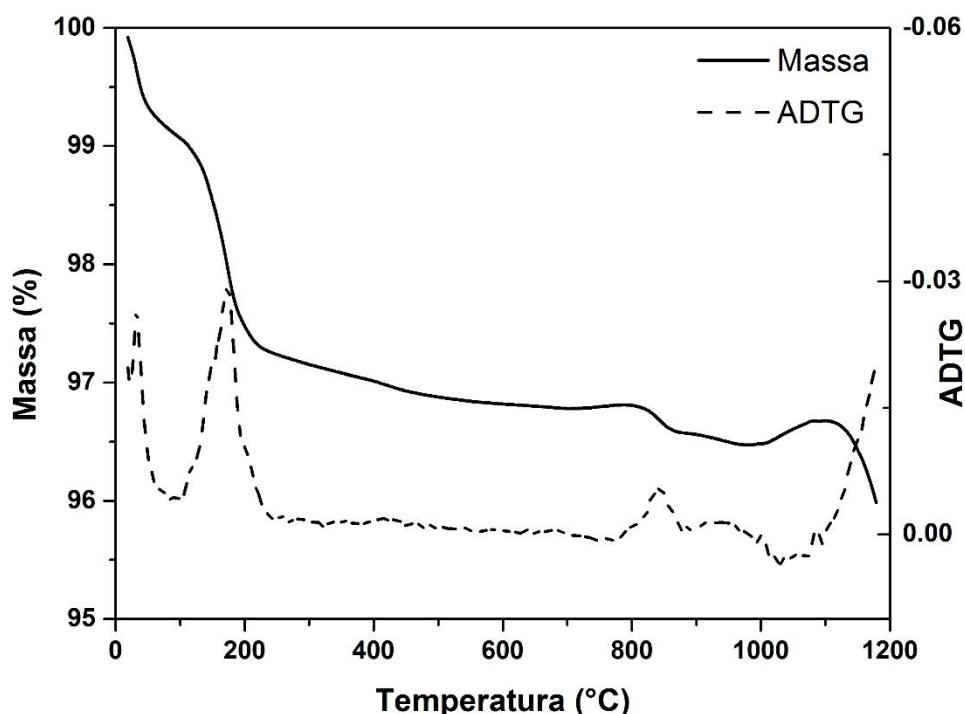


Figura 28. ATG/ADTG do óxido sintetizado (S)- HT-LiCoO_2 .

O LiCoO_2 possui uma boa estabilidade térmica até $900\text{ }^\circ\text{C}$ [28], assim, a perda de massa de 2,6% que ocorre até $200\text{ }^\circ\text{C}$ pode ser atribuída à água e a perda de 0,8% entre $200 - 900\text{ }^\circ\text{C}$ é atribuída aos sulfatos que estão em pequena quantidade [125].

4.1.3 Caracterização do cátodo da bateria exaurida (cátodo LiCoO_2) e do material sintetizado ((S)-HT- LiCoO_2) por MEV e MET

As imagens de MEV revelam as morfologias do cátodo da bateria exaurida e do óxido sintetizado. Na Figura 29(A e B) visualiza-se o cátodo da bateria exaurida que possui um tamanho de partícula uniforme e abaixo de $20\text{ }\mu\text{m}$. Na Figura 29 (C e D) é possível observar que o óxido sintetizado, (S)-HT- LiCoO_2 , possui duas classes diferentes de partículas, umas com aproximadamente $200\text{ }\mu\text{m}$ cercadas por partículas menores de cerca de $10\text{ }\mu\text{m}$.

A morfologia do óxido sintetizado possui um impacto direto nas propriedades eletroquímicas do material. Em partículas pequenas a mobilidade dos íons Li^+ é mais eficiente, permitindo uma alta taxa de carga e descarga, enquanto para partículas maiores essa mobilidade é prejudicada, como reportado na literatura. [70,72,126,127].

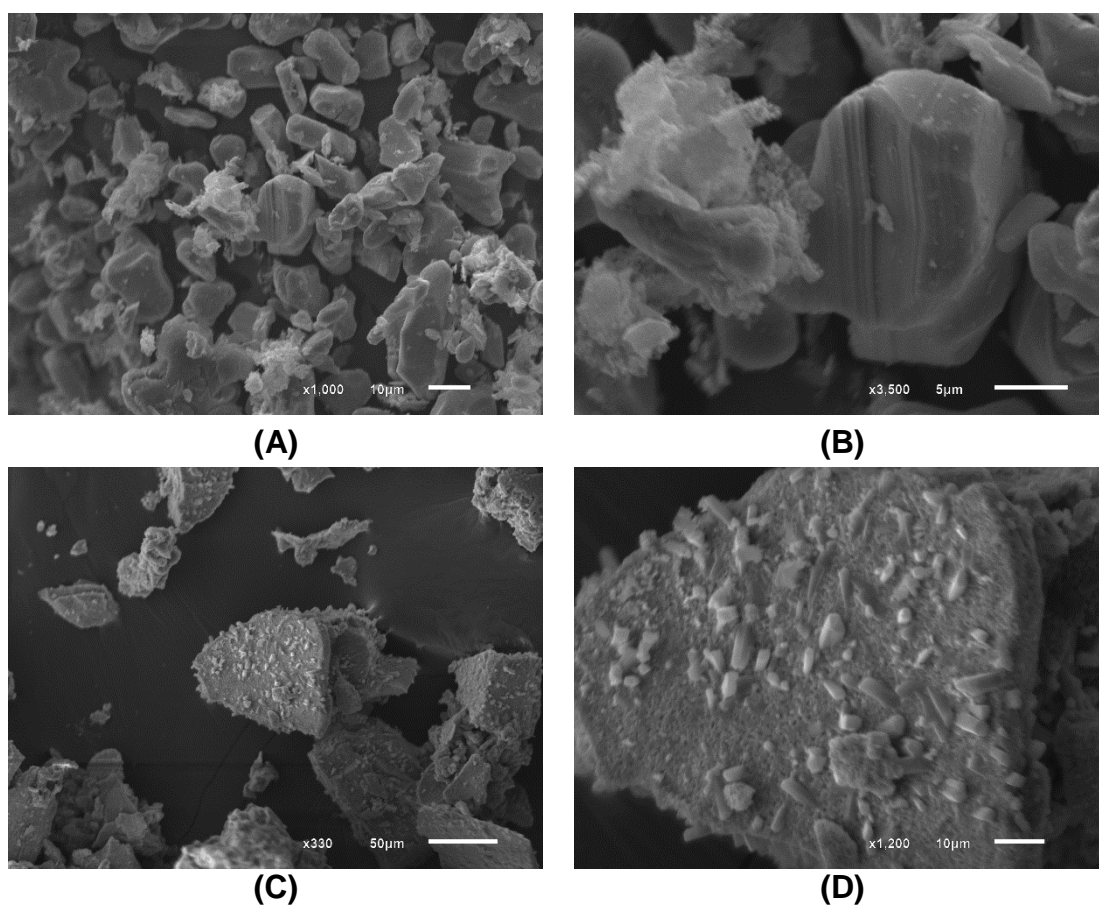


Figura 29. Imagens de MEV do cátodo da bateria exaurida: (A) $1000\times$; (B) $3500\times$; do (S)-HT- LiCoO_2 sintetizado: (C) $330\times$; (D) $1200\times$ e imagem de MET do (S)-HT- LiCoO_2 .

A Figura 30 representa a imagem obtida por MET de uma partícula de (S)-HT-LiCoO₂ antes dos testes eletroquímicos de carga e descarga serem realizados. O contraste na micrografia indicado pelas setas corresponde às microfissuras que estão associadas à presença de defeitos, tensão ou deslocamentos de rede e variações de espessura. Embora a síntese ocorra acima de 723 °C em uma reação sólido-líquido, durante o processo de resfriamento as imperfeições podem aparecer, conforme relatado por outros pesquisadores [73,128–130].

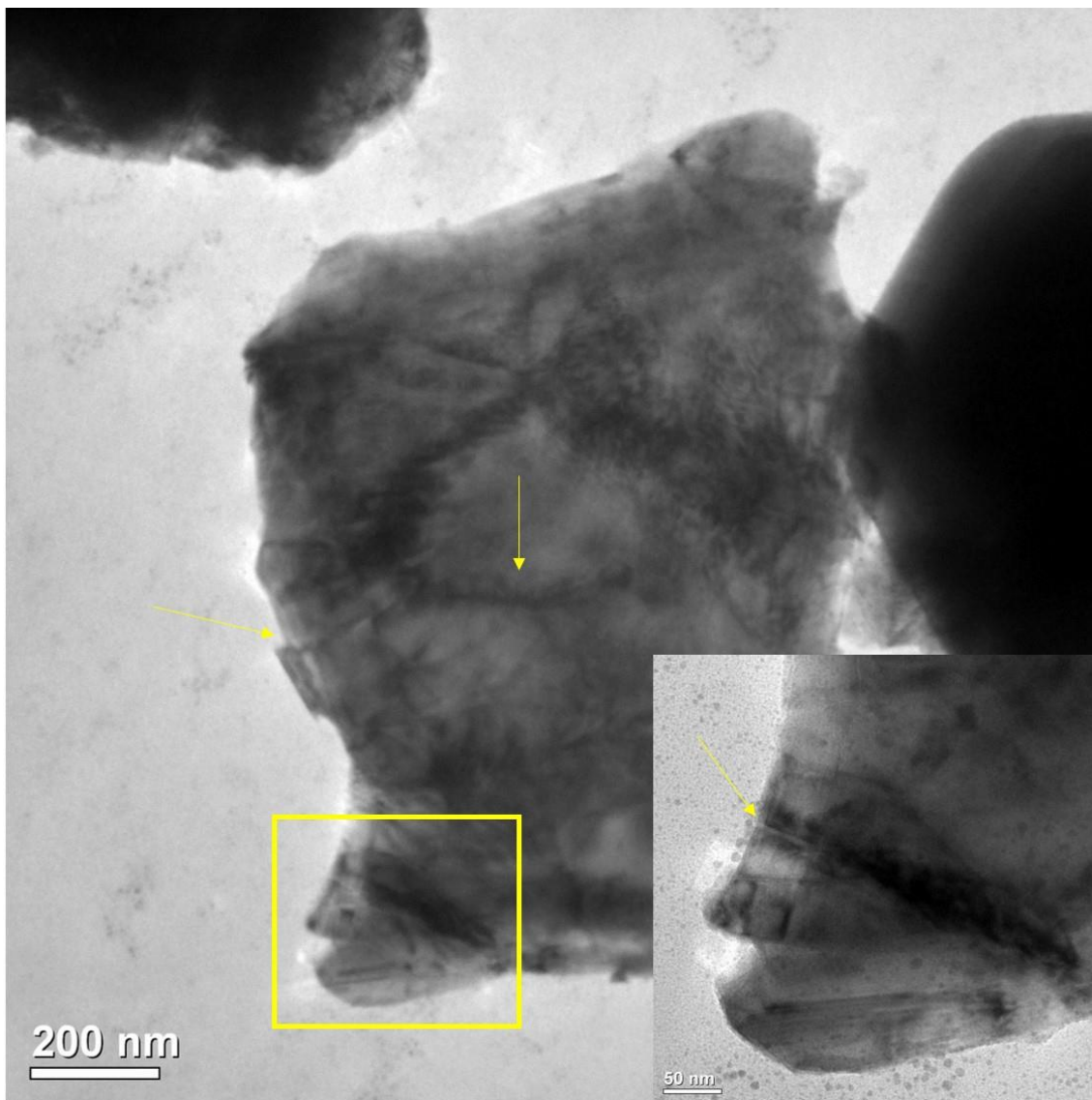


Figura 30. Imagem de MET do (S)-HT-LiCoO₂.

4.1.4 Propriedades eletroquímicas do (S)-HT-LiCoO₂

4.1.4.1 Caracterização eletroquímica e aplicação como cátodo de bateria

Uma voltametria cíclica a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ de 0,37 mg do material sintetizado foi realizada para se estudar a reversibilidade do processo de entrada e saída dos íons Li^+ da estrutura do óxido (Figura 31). Esse processo ocorre na faixa de potencial de 3,2 – 4,4 V (vs Li/Li^+). Os picos anódico e catódico ocorrem em 4,09 V e 3,52 V e representam, respectivamente, a saída e a entrada dos íons Li^+ da fase hexagonal lamelar. O pico catódico largo que ocorre entre 4,05–3,70 V é atribuído à transformação de fase cristalográfica de hexagonal para monoclínica que precede o pico de intercalação e ocorre quando $x = 0,5$ no composto Li_xCoO_2 [1,17,24,26]. Na varredura anódica, a de-intercalação dos íons Li^+ ocorre em 4,09 V, valor que é superior ao observado em outros estudos [24,34,72]. A transição de fase ocorre acima de 4,09 V e por possuir um pico de baixa intensidade é sobreposto pela oxidação do eletrólito não ficando evidente pela voltametria cíclica [24].

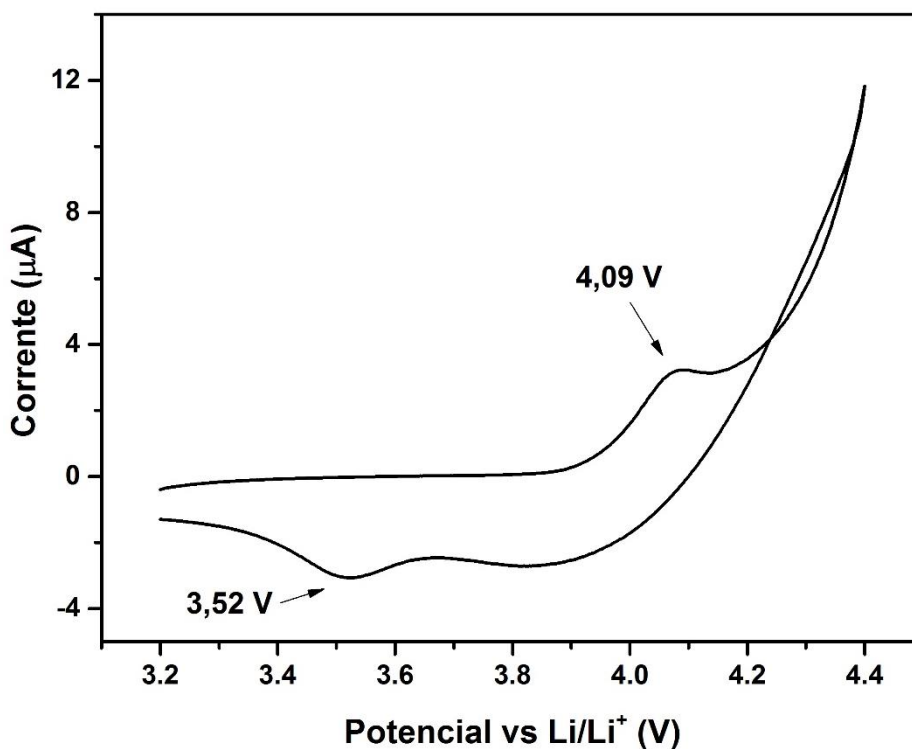


Figura 31. Voltamograma cíclico do (S)-HT-LiCoO₂ a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ faixa de potencial de 3,2 - 4,4 V versus Li/Li^+ .

Nos testes de carga e descarga, os valores de corrente a serem aplicados são obtidos com base na capacidade específica nominal do material, no caso do LiCoO_2 é aproximadamente $C = 140 \text{ mA h g}^{-1}$. A partir da Eq. (6) ($C_{TD} = i_d \times t_d$), a corrente é obtida multiplicando a capacidade nominal pela massa do material ativo e dividindo-se pelo tempo de carga/descarga (referente à cada taxa utilizada, por exemplo $t = 10 \text{ h}$, 5 h , etc.).

O material sintetizado foi submetido a 15 ciclos de carga e descarga sob uma taxa nominal $C/10$, para $C = 140 \text{ mA h g}^{-1}$, cuja corrente calculada foi de 14 mA g^{-1} .

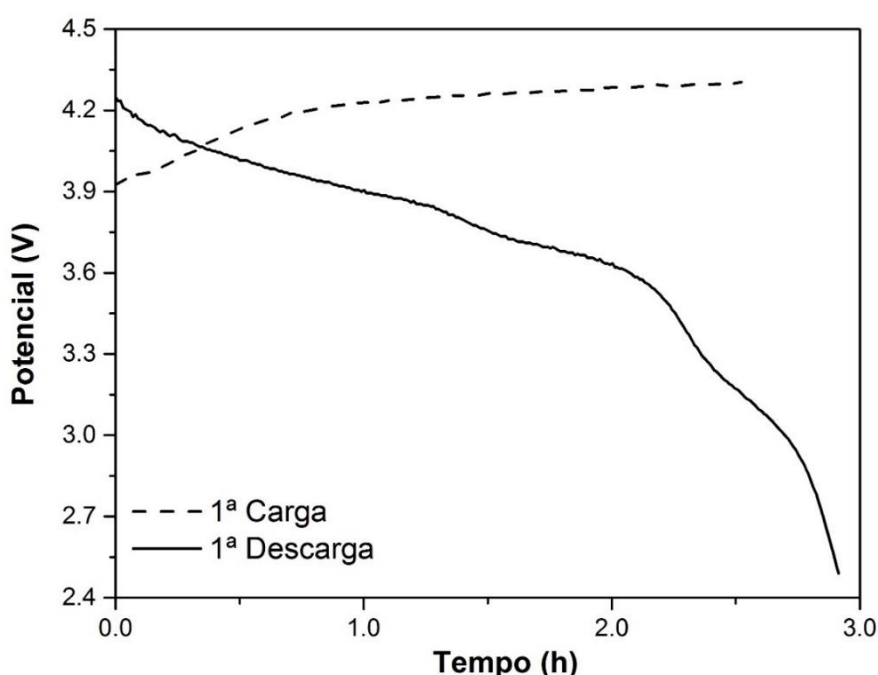


Figura 32. Curvas de carga-descarga galvanostática do ciclo n° 1 do HT- LiCoO_2 a uma taxa nominal $C/10$.

A Figura 32 apresenta os perfis E vs. t dos processos de carga e descarga apenas do 1º ciclo para um eletrodo com massa ativa de $0,51 \text{ mg}$ de (S)-HT- LiCoO_2 . Na primeira carga, a curva mostra um comportamento levemente diferente entre $3,95 - 4,13 \text{ V}$, pois se trata do processo de de-intercalação dos íons Li^+ , como mostrado no pico anódico de $4,09 \text{ V}$ da Figura 31. Na primeira descarga observa-se um pico largo que ocorre no intervalo de potencial de $3,6 - 3,4 \text{ V}$ devido entrada dos íons Li^+ na estrutura do óxido. Esse processo

corresponde à mudança de fase cristalográfica e intercalação dos íons Li^+ observado na voltametria cíclica.

Na Figura 33 (A e B) estão ilustradas as curvas de carga e descarga, respectivamente, para os ciclos 3, 6, 9, 12 e 15. Nos processos de carga, o potencial varia de 3,1 a 4,25 V. A medida que aumentam os ciclos, o potencial limite máximo é atingido com menos tempo, pois o material vai perdendo sua capacidade e se tornando mais resistivo. Os processos de descarga são realizados na faixa de 4,25 – 2,5 V. O material perde a capacidade de retenção de corrente e no 15º ciclo o potencial limite mínimo é atingido com 2 horas de descarga.

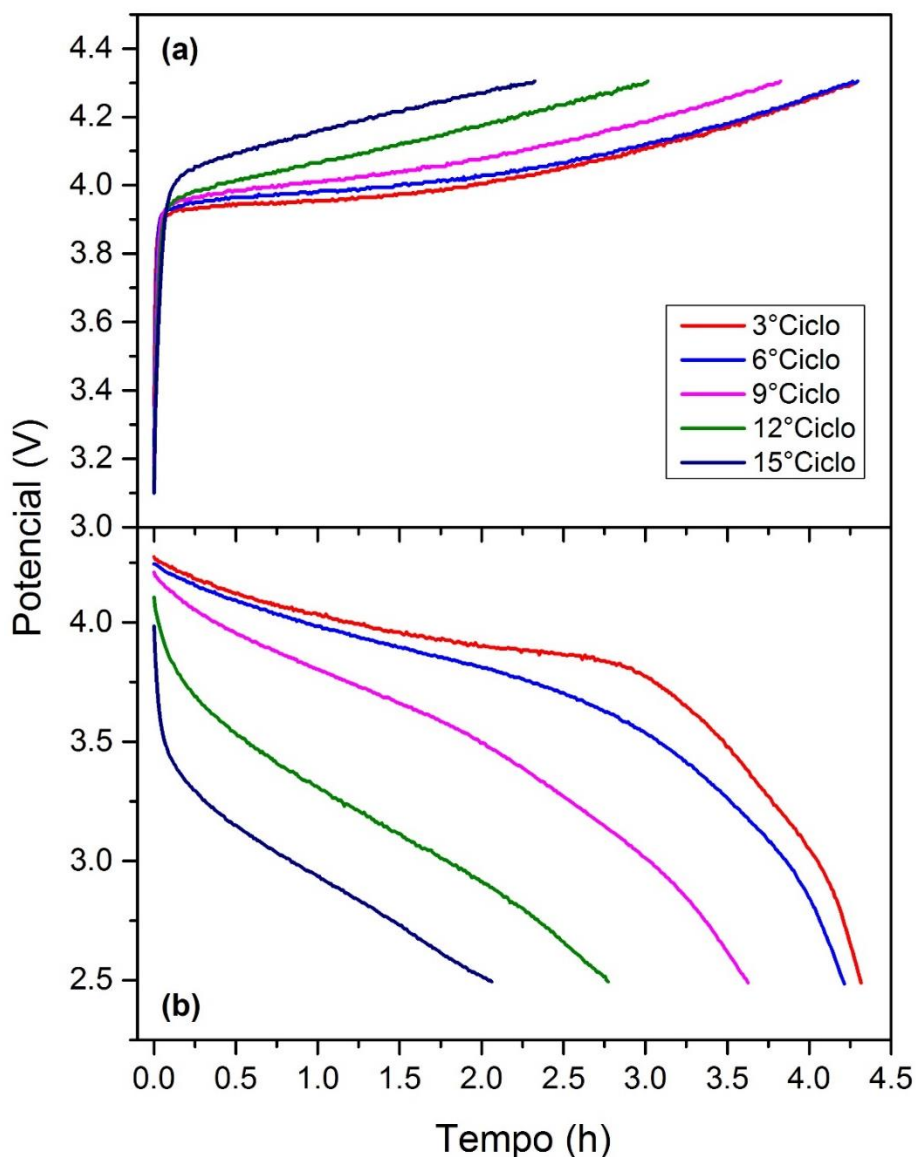


Figura 33. Curvas de carga (A) e descarga (B) galvanostática para os ciclos nº 3, 6, 9, 12 e 15 do (S)-HT-LiCoO₂ a uma taxa nominal C/10.

Na Figura 34, os valores de capacidade específica do material foram calculados multiplicando-se os valores de tempo de carga e descarga pelo valor das respectivas correntes de carga e descarga, dividindo-se pela massa do material ativo.

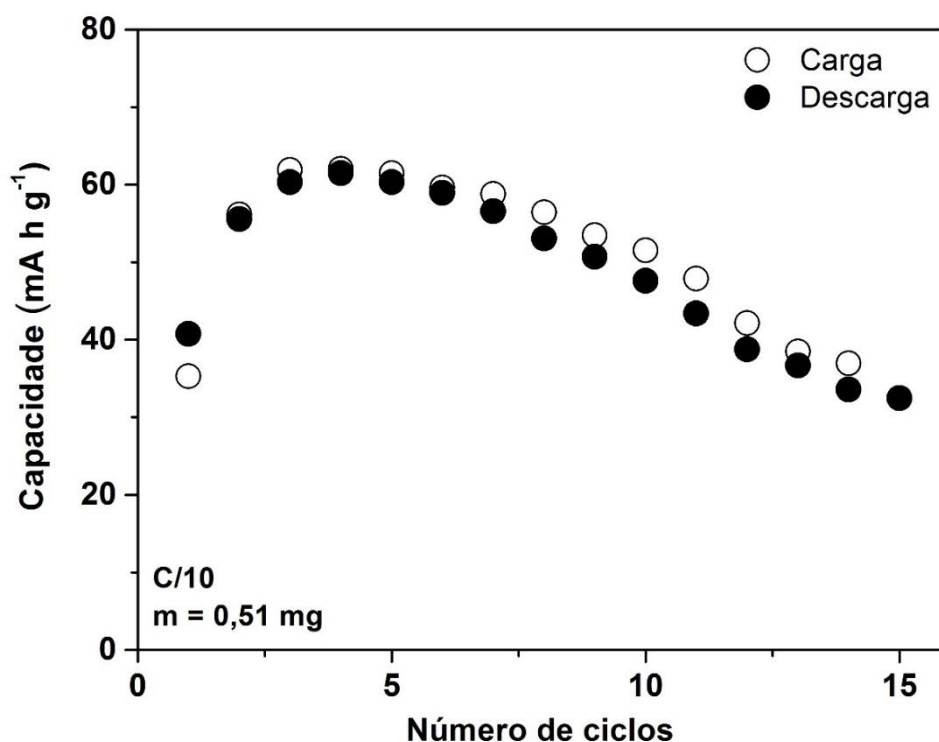


Figura 34. Capacidade específica do (S)-HT-LiCoO₂ em 15 ciclos de carga e descarga para uma corrente de 14 mA g⁻¹.

A capacidade específica máxima de 61,5 mAh g⁻¹ foi obtida no 4º ciclo para um tempo de descarga de 4,4 h. No 15º ciclo a capacidade específica foi de 32,5 mAh g⁻¹ para um tempo de descarga de 2 h.

Embora o processo de carga e descarga possua uma eficiência que pode chegar a 100% (ciclo 15), indicando boa reversibilidade do material, o valor de capacidade está abaixo do esperado. Uma explicação pode ser dada pelas imagens de MET (Figura 30). As variações de contraste e microfissuras refletem defeitos ou deslocamentos que dificultam a mobilidade dos íons Li⁺, diminuindo a capacidade do material. Esse comportamento deveria ser esperado para um material ao final da vida útil, após vários ciclos de uso [73,128–130].

4.1.4.2 Caracterização por espectroscopia Raman do material do eletrodo após os testes de carga e descarga

O eletrodo foi submetido a análises de Raman antes da descarga galvanostática (Branco) e depois de 10h de descarga (C10) (Figura 35). As bandas em 487 e 597 cm^{-1} são atribuídas ao HT LiCoO_2 como discutido anteriormente. A banda em 670 cm^{-1} , também discutida previamente, é atribuída à presença de Co_3O_4 e só é observada no espectro do eletrodo submetido a descarga (C10). Esse fato está de acordo com o previsto pela literatura e pode ser a causa da perda de capacidade ao longo dos ciclos. Ambos espectros apresentam bandas largas em 1356 cm^{-1} (Banda D) e 1585 cm^{-1} (Banda G), referentes ao *carbon-black*, aditivo do eletrodo [105].

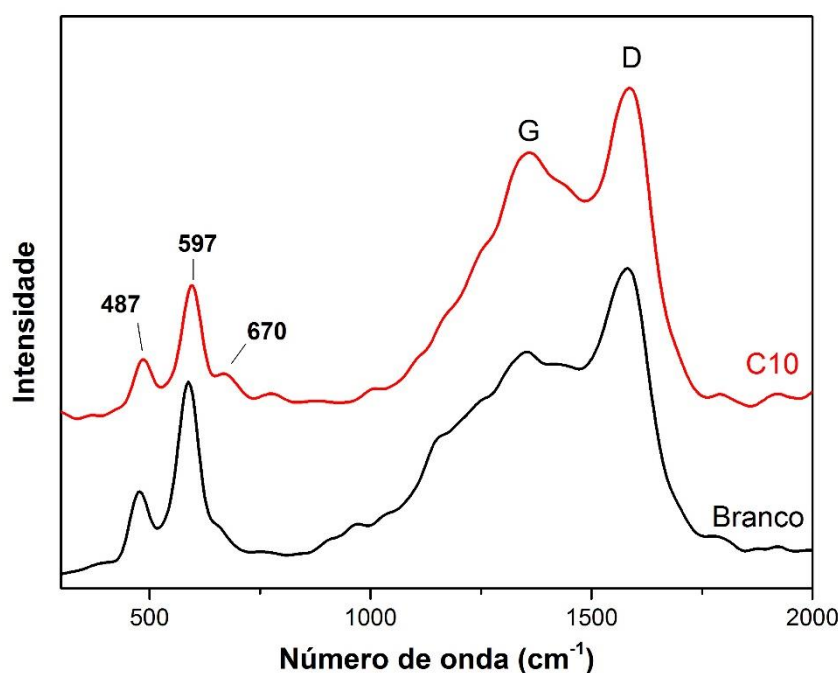


Figura 35. Espectros Raman do material do eletrodo antes (Branco) e depois (C10) dos testes de carga e descarga.

As imperfeições destacadas são esperadas no material após testes eletroquímicos, devido aos inúmeros processos de intercalação/de-intercalação e transições de fase cristalina explicados neste trabalho [73,128–130]. O seu aparecimento no material recém sintetizado explica seu baixo rendimento de retenção de carga. Uma possível explicação para essas imperfeições pode estar

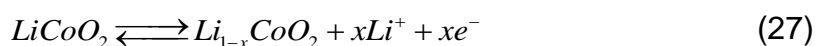
no processo de cristalização do material que ocorre no momento do resfriamento.

4.1.4.3 Aplicação como catalisador na reação de desprendimento de oxigênio

As propriedades catalíticas do material sintetizado, perante a reação de desprendimento de oxigênio, foram comparadas com Níquel e Platina metálicos. A Figura 36A mostra os voltamogramas cíclicos do (S)-HT-LiCoO₂, Ni e Pt em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹, sob uma velocidade de varredura, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Os voltamogramas mostram a densidade de corrente em mA cm⁻² normalizada para a área geométrica de cada eletrodo.

A curva do (S)-HT-LiCoO₂ tem um pico anódico em 0,35 V referente à oxidação do Co³⁺ para Co⁴⁺ que é o íon responsável por catalisar a evolução de oxigênio [97,106]. Logo após esse pico, em 0,40 V, há um aumento de corrente devido à formação de gás O₂, conforme a Eq. (24). Nos voltamogramas dos eletrodos de Ni e Pt esse aumento de corrente ocorre a partir de 0,50 e 0,60 V, respectivamente.

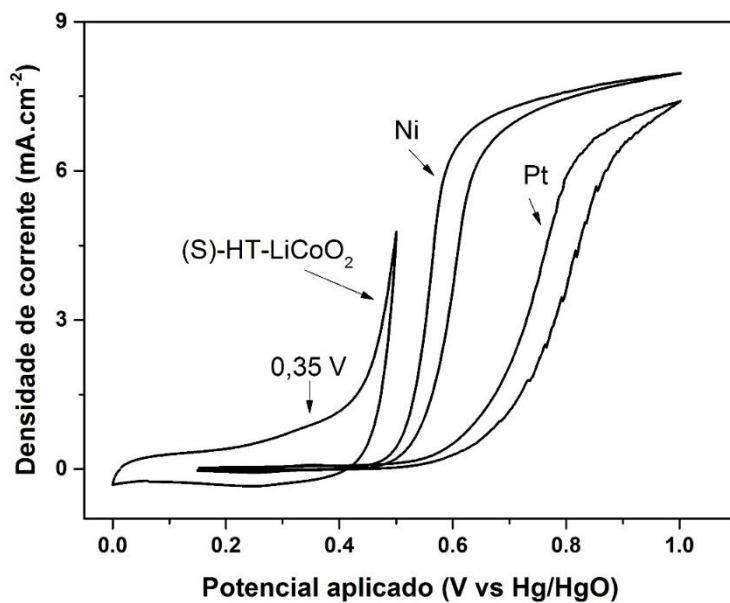
As reações de oxidação e redução do Co no (S)-HT-LiCoO₂ são acompanhadas pela extração e inserção dos íons Li⁺ na estrutura do óxido, de acordo com a reação Eq. 27.



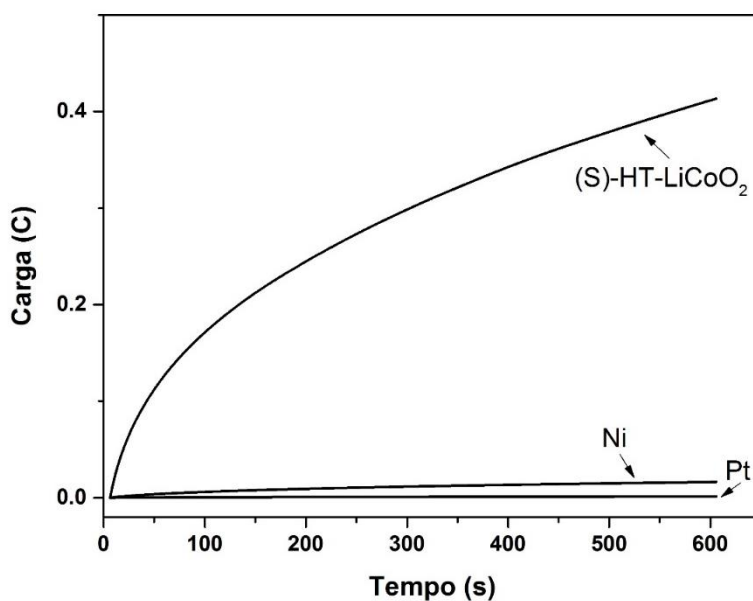
A extração dos íons Li⁺ de dentro da estrutura do óxido possui uma cinética lenta, ocorre após a oxidação do Co³⁺ (no potencial de 0,35 V) e apresenta um pico de baixa intensidade que é sobreposto pela RDO [90]. Na região catódica do voltamograma do (S)-HT-LiCoO₂ há um pico largo, de baixa intensidade, que é atribuído à redução do Co⁴⁺ para Co³⁺ com reinserção dos íons Li⁺ na estrutura do óxido.

As propriedades catalíticas do (S)-HT-LiCoO₂ também foram avaliadas por cronoamperometria, Figura 36B, mantendo o potencial constante em 0,35 V por 600 s. Nesse potencial ocorre a formação dos íons Co⁴⁺ que catalisam a formação de O₂. Por isso, o cronoamperograma do HT LiCoO₂ apresenta uma

carga de 400 mC, bem superior ao do Ni e Pt que apresentam uma carga de 16 mC e 1,4 mC, respectivamente.



(A)



(B)

Figura 36. Reação de desprendimento de oxigênio usando HT LiCoO₂, Ni e Pt em solução de KOH a 1,0 mol L⁻¹: (A) Voltamograma cíclico a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ vs Hg/HgO; (B) Cronoamperograma em 0,35 V vs Hg/HgO.

Como o (S)-HT-LiCoO₂ apresentou uma boa atividade catalítica quando comparado com Ni e Pt, desenvolveu-se um estudo eletroquímico com o objetivo

de obter a energia de ativação da RDO na presença desse catalisador e compará-la com os dados obtidos por outros pesquisadores. Esse estudo baseia-se em obter a densidade de corrente de troca em diferentes temperaturas, utilizando-se curvas de Tafel. A densidade de corrente de troca se relaciona com a temperatura conforme a Eq. 28 [18].

$$\ln i_0 = \ln B - \frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (28).$$

Na qual, i_0 é a densidade de corrente troca (A), B é a constante da reação, ΔG° é a energia de ativação da reação (kJ mol^{-1}), R é a constante dos gases ($8.314 \text{ kJ mol K}^{-1}$) e T a temperatura (K).

As curvas de Tafel para diferentes temperaturas podem ser visualizadas na Figura 37.

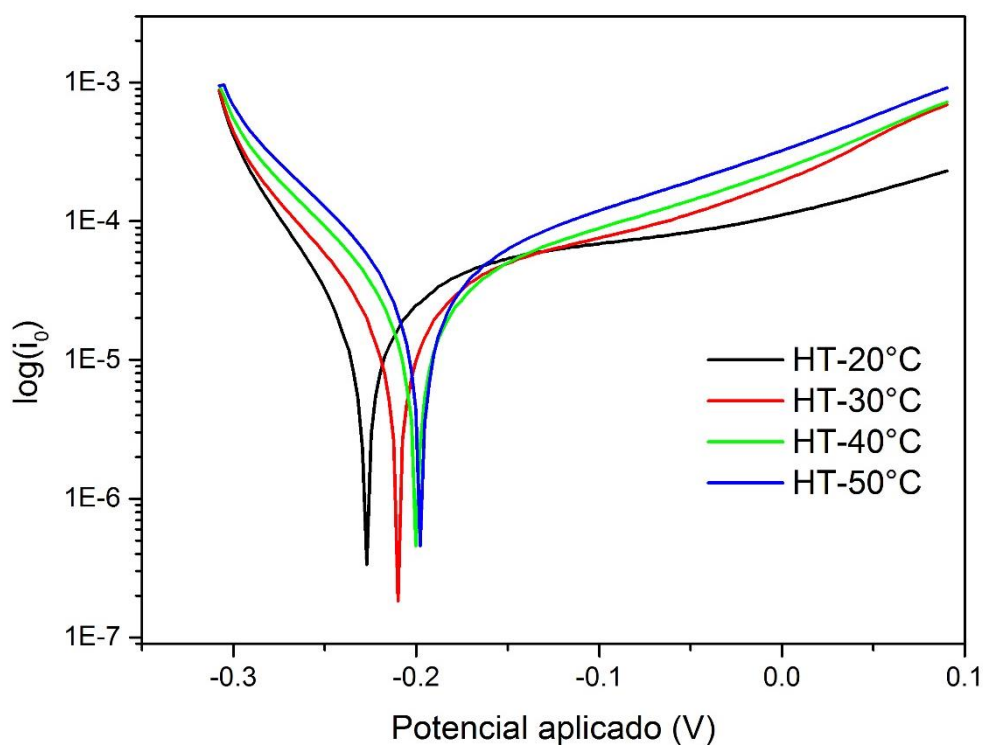


Figura 37. Curvas de Tafel do HT LiCoO₂ para diferentes temperaturas.

A densidade de corrente de troca é responsável pelos processos de eletrocatalise, ela aumenta à medida que a temperatura aumenta e desloca o potencial de circuito aberto (PCA) para potenciais maiores. Os valores da densidade de corrente de troca e o PCA de cada curva de Tafel podem ser visualizados na Tabela 5.

Tabela 5. Densidade de corrente de troca e potencial de circuito aberto (PCA) para diferentes temperaturas na presença do HT LiCoO₂.

Temperatura (°C)	i_0 (10^{-5} .A.cm ⁻²)	PCA (V)
20	0,954	-0,227
30	1,37	-0,210
40	1,94	-0,200
50	2,78	-0,197

A Eq. (28) pode ser vista com uma equação de reta ($y = b - ax$) na qual o eixo x é considerado como $1/T$ e o coeficiente angular é $-\Delta G^\circ/R$. Dessa forma, os dados da Tabela 5 podem ser dispostos em forma de um gráfico de $\ln(i_0) \times 1/T$, conforme Figura 38. A equação da reta é obtida com um bom ajuste linear devido ao valor do $R^2 = 0.99895$.

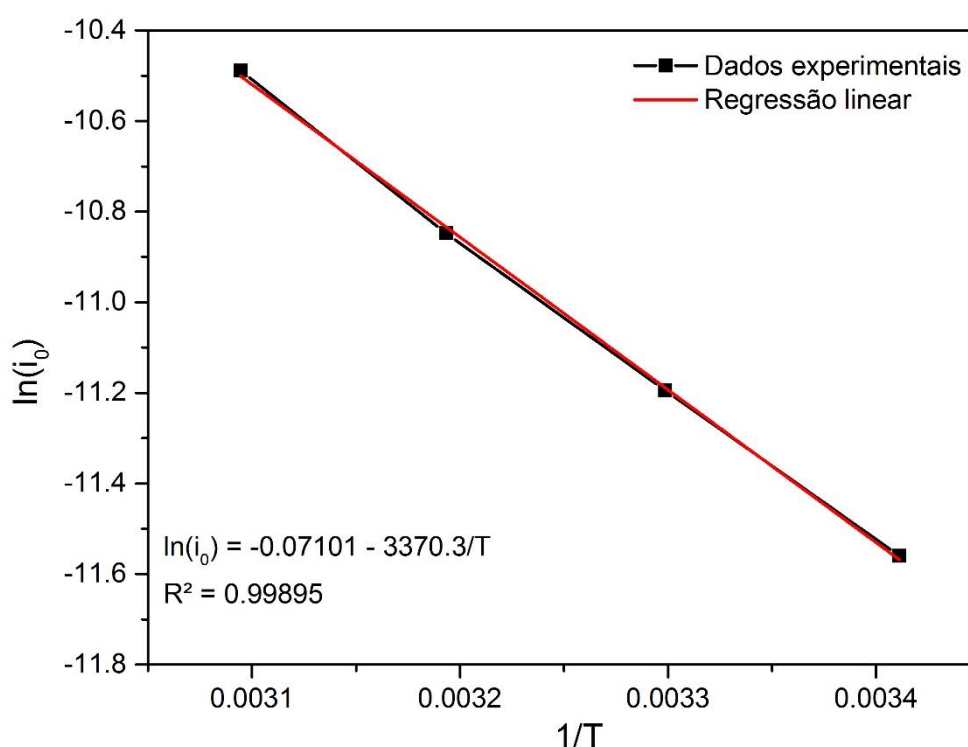
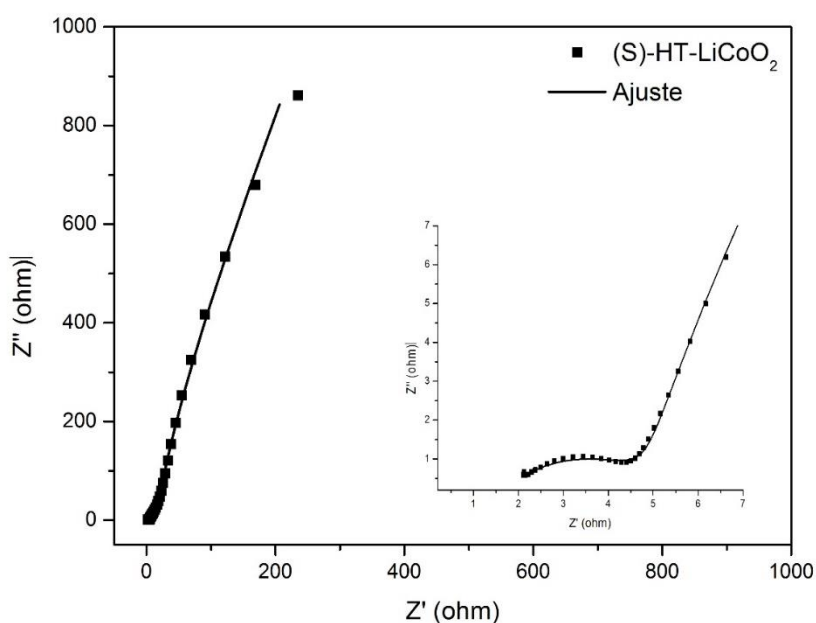


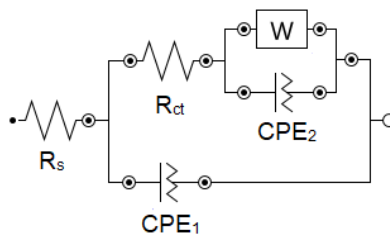
Figura 38. Densidade de corrente de troca em função do inverso da temperatura.

Fazendo o coeficiente angular $-\Delta G^\circ/R = -3370,3$, pode-se obter que a energia de ativação é $\Delta G^\circ = 28 \text{ kJ mol}^{-1}$. Esse valor está abaixo do obtido por outros pesquisadores que utilizaram catalisadores heterogêneos a base de Cobalto em RDO, conforme mostrado na Tabela 4.

Outras propriedades eletroquímicas do (S)-HT-LiCoO₂ foram estudadas por meio de espectroscopia de impedância. Um diagrama Nyquist do filme (S)-HT-LiCoO₂ + Carbon black + PVDF pode ser visualizado na Figura 39A. Um circuito equivalente para o sistema foi ajustado como sendo do tipo $R_s(R_{ct}(WCPE_2)CPE_1)$, ilustrado na Figura 39B. Nesse sistema, R_s é a resistência da solução, R_{ct} é a resistência de transferência de carga do filme, W é a impedância de Warburg dentro dos poros do filme, CPE_2 é o elemento de constante de fase dentro dos poros e CPE_1 é o elemento de constante de fase na dupla camada.



(A)



(B)

Figura 39. (A) Espectrograma de impedância do filme de (S)-HT-LiCoO₂; (B) Circuito equivalente.

Os valores dos elementos do circuito podem ser visualizados na Tabela 6. O valor do elemento de Warburg demonstra que o material possui baixa resistência nos poros quando comparados com outros materiais a base de Co [89].

Tabela 6. Valores dos elementos do circuito equivalente.

Elementos	Valores	Erro (%)
$R_s (\Omega)$	1,55	1,95%
$R_{ct} (\Omega)$	3,78	1,71%
$W (\Omega)$	150,3	10,0 %
$CPE_2 (F)$	$3,50 \cdot 10^{-3}$	7,29%
$CPE_1 (F)$	$1,35 \cdot 10^{-3}$	5,76%
$X^2 = 1,84 \cdot 10^{-4}$		

O baixo valor de X^2 corrobora o ajuste da medida de impedância.

4.1.5 Avaliação econômica

O processo de reciclagem de baterias, além da importância ambiental, também deve ser viável do ponto de vista econômico. Na Tabela 7 coloca-se uma estimativa de custos com materiais e energia elétrica para o processo de reciclagem hidrometalúrgico proposto nesse trabalho. São mostrados os reagentes usados na etapa de lixiviação – H_2SO_4 , H_2O_2 , KOH e H_2O – e de síntese – Li_2CO_3 . O custo energético foi estimado com base nas potências dos equipamentos usados em todo o processo e no tempo de uso. O valor em reais do kWh foi estimado para uso doméstico, com base em valores obtidos na época.

Tabela 7. Estimativa de custo do processo de reciclagem.

Processo	Componente	Quantidade (kg/kg $LiCoO_2$)	Custo (R\$/kg $LiCoO_2$)
Lixiviação	H_2SO_4	2,19	R\$1,35
	H_2O_2	5,55	R\$11,26
	H_2O	100	R\$5,00
	KOH	0,48	R\$1,41
Síntese	Li_2CO_3	0,398	R\$ 12,72
Custo energético			R\$ 3,18
TOTAL			R\$ 36,23

Embora se trate de um processo de bancada, por isso, não considerados custos com mão-de-obra e logística reversa, os dados estimados podem fornecer uma ideia da viabilidade econômica da reciclagem. Com base nos dados da tabela, o custo de materiais para produzir 1 kg de LiCoO_2 , a partir da reciclagem do LiCoO_2 de baterias exauridas é de R\$ 36,23/kg ou R\$ 36.230,00/ton. Considerando que o valor de mercado do LiCoO_2 para baterias novas seja de R\$ 106,00/kg [52], pode-se presumir que o processo de reciclagem usado nesse trabalho pode ter viabilidade econômica.

4.2 Processo Hidrometalúrgico B: Síntese sol-gel, caracterização e aplicações eletroquímicas dos materiais sintetizados a partir da reciclagem de baterias de íons Li^+ lixiviadas com ácido málico

4.2.1 Caracterização do cátodo da bateria exaurida por DRX, ICP-OES, TG/DTG e MEV

O difratograma de raios-X do cátodo pode ser visualizado na Figura 40. Os picos indicados no gráfico foram comparados com outros trabalhos da literatura e correspondem a um óxido litiado do tipo $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$, que possui estrutura hexagonal disposta de forma lamelar semelhante ao $\alpha\text{-NaFeO}_2$, pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}m$ [40].

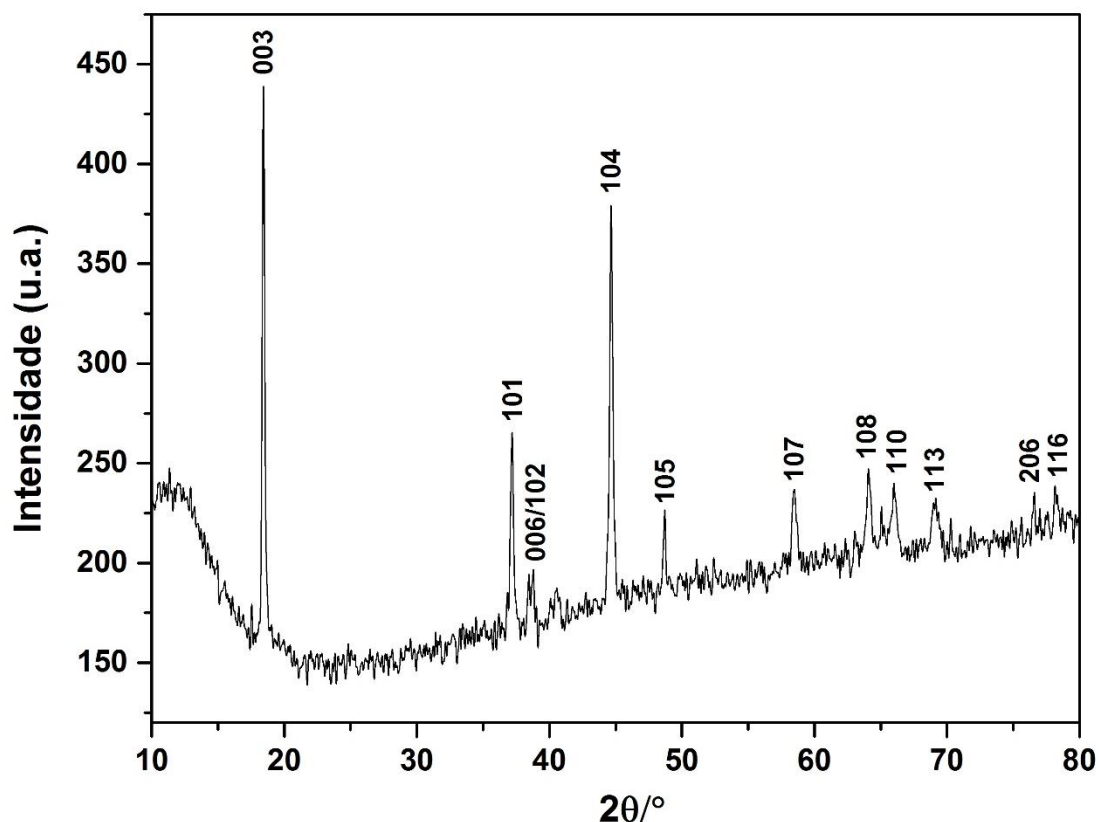


Figura 40. Difratograma de raios-X do cátodo proveniente da bateria exaurida usada no processo hidrometalúrgico B.

A composição química foi investigada por ICP-OES e os resultados encontram-se na Tabela 8. Os valores percentuais detectaram a presença em quantidade significativa os metais Li, Co, Ni e Mn. Pequenas quantidades de Al e Cu são

encontradas pois se tratam dos coletores de corrente do cátodo e do ânodo, respectivamente. A partir dos resultados, e usando-se a razão molar $\text{Li}:(\text{Co}+\text{Ni}+\text{Mn})$, pode-se obter a fórmula química do material ativo como sendo $\text{Li}_{0.57}\text{Co}_{0.35}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.32}\text{O}_2$, confirmando que a bateria estava descarregada.

Tabela 8. Composição química do cátodo usado no processo hidrometalúrgico B.

Elementos	Composição química (% m/m)
Al	<0,01
Co	30,4
Cu	0,2
Li	4,3
Mn	34,7
Ni	24,9

O cátodo é composto pelo material ativo, PVDF e negro de fumo. O percentual em massa dos dois últimos é obtido por análise termogravimétrica, realizada no intervalo de 25 – 1000 °C, em atmosfera de ar sintético, conforme Figura 41. A perda de massa de 15,9 % m/m que ocorre até 700 °C corresponde ao PVDF e ao negro de fumo, uma vez que $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ apresenta boa estabilidade térmica até 900 °C [3,28,75]. Portanto, o percentual em massa de material ativo no cátodo é de 84,1 % m/m.

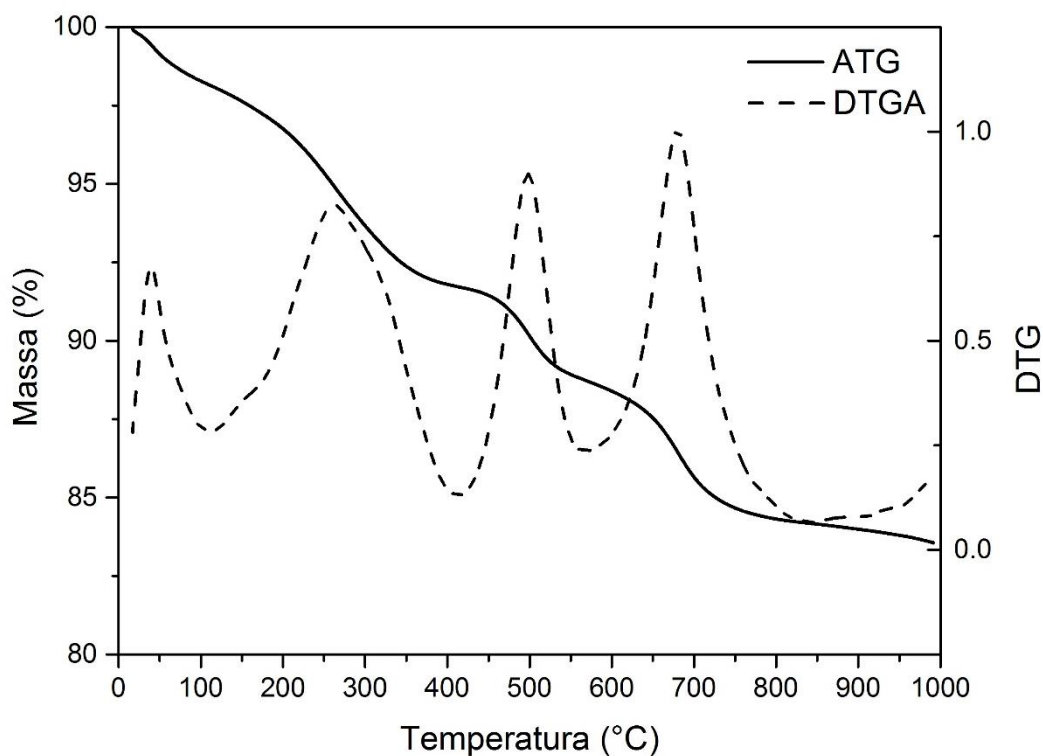


Figura 41. Análise termogravimétrica do cátodo usado no processo hidrometalúrgico B.

Nas imagens obtidas por MEV (Figura 42) verifica-se que a maior parte das partículas que compõem o cátodo possuem uma dimensão igual ou superior a 2 μm . Por ser um material de origem comercial, entende-se que esse seja um tamanho de partícula aceitável. A morfologia apresentada está coerente com o observado em outros estudos da literatura [37,131].

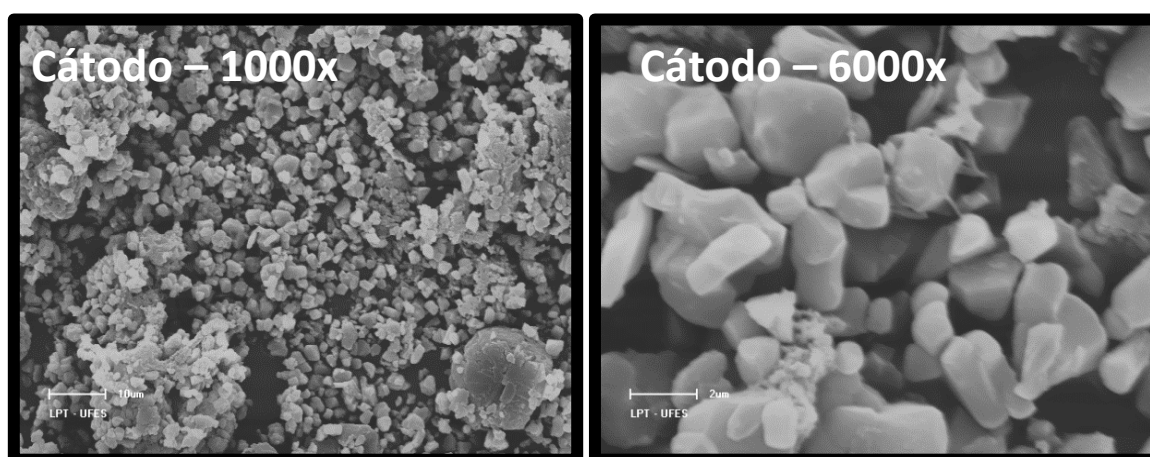


Figura 42. Análise de MEV (1000x e 6000x) do cátodo usado no processo hidrometalúrgico B.

4.2.2 Síntese dos materiais pelo método sol-gel

O procedimento genérico consta em submeter uma massa do cátodo à lixiviação em uma solução de ácido málico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2O_2 30 % (v/v). Após filtração da solução lixiviada, constatou-se que a quantidade não dissolvida representa cerca de 15 % do material do cátodo. Essa massa equivale aos aditivos negro de fumo e PVDF que compõem o cátodo, juntamente com o material ativo. Como ácido possui boa eficiência de lixiviação pode-se considerar que todo o material ativo é lixiviado.

A partir da fórmula química e da quantidade de material ativo presente no cátodo obtido a partir da TG (84,1%) é possível calcular a quantidade de Li presente na solução. As adições de Li foram feitas usando Li_2CO_3 que tem como vantagem liberar CO_2 em meio ácido, evitando íons indesejáveis no produto final.

Como exemplo de cálculo, na síntese do CNM10-10h a massa de cátodo de 3,0090 g foi submetida à lixiviação. Como cerca de 84,1% corresponde ao material ativo, então 2,5305 g do $\text{Li}_{0.57}\text{Co}_{0.35}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.32}\text{O}_2$ foram dissolvidos. A massa de Li é de 0,1070 g. Para uma razão molar 1 Li : 1 (Co+Ni+Mn), a massa de Li em solução deveria ser 0,1878 g e 0,0808 g deveriam ser adicionados. Para obter uma razão molar de 1,1 : 1, deve-se adicionar um excesso de 10%, ou seja, 0,0889 g de Li. Essa massa é obtida usando 0,4378 g de Li_2CO_3 . Esse mesmo raciocínio foi considerado na síntese do CNM10-3h e CNM20-3h.

4.2.3 Caracterização dos materiais por DRX, ICP-OES, MEV e MET

Os óxidos sintetizados pelo método sol-gel, CNM10-10h, CNM10-3h e CNM20-3h, foram analisados por DRX e refinamento Rietveld usando o software Maud Refinement.

Na Figura 43 encontram-se os difratogramas dos cartões 176429 ($\text{LiCo}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$), 176429 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$) e 147975 (Co_3O_4) pertencentes ao banco de dados do *Crystallography Open Database* (COD) usados nos cálculos do refinamento.

Os compostos $\text{LiCo}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ e $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ pertencem ao mesmo grupo espacial, $R\bar{3}m$, portanto apresentam picos de difração em ângulos muito

semelhantes, conforme ilustrado na Figura 43. Chama-se atenção para os picos de difração de pequena intensidade que ocorrem em $2\theta = 64,5^\circ$. No composto $\text{LiCo}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ espera-se um pico duplo, enquanto no $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, espera-se um pico único, conforme ilustrado nos gráficos em destaque. Essa diferença foi constatada por outros estudos encontrados na literatura [132,133]. O composto Co_3O_4 , pertence ao grupo espacial $F\bar{4}3m$ e apresenta picos de difração bem semelhantes aos materiais do grupo $R\bar{3}m$. A principal diferença entre eles está no pico em $2\theta = 30.95^\circ$, que aparece apenas no Co_3O_4 .

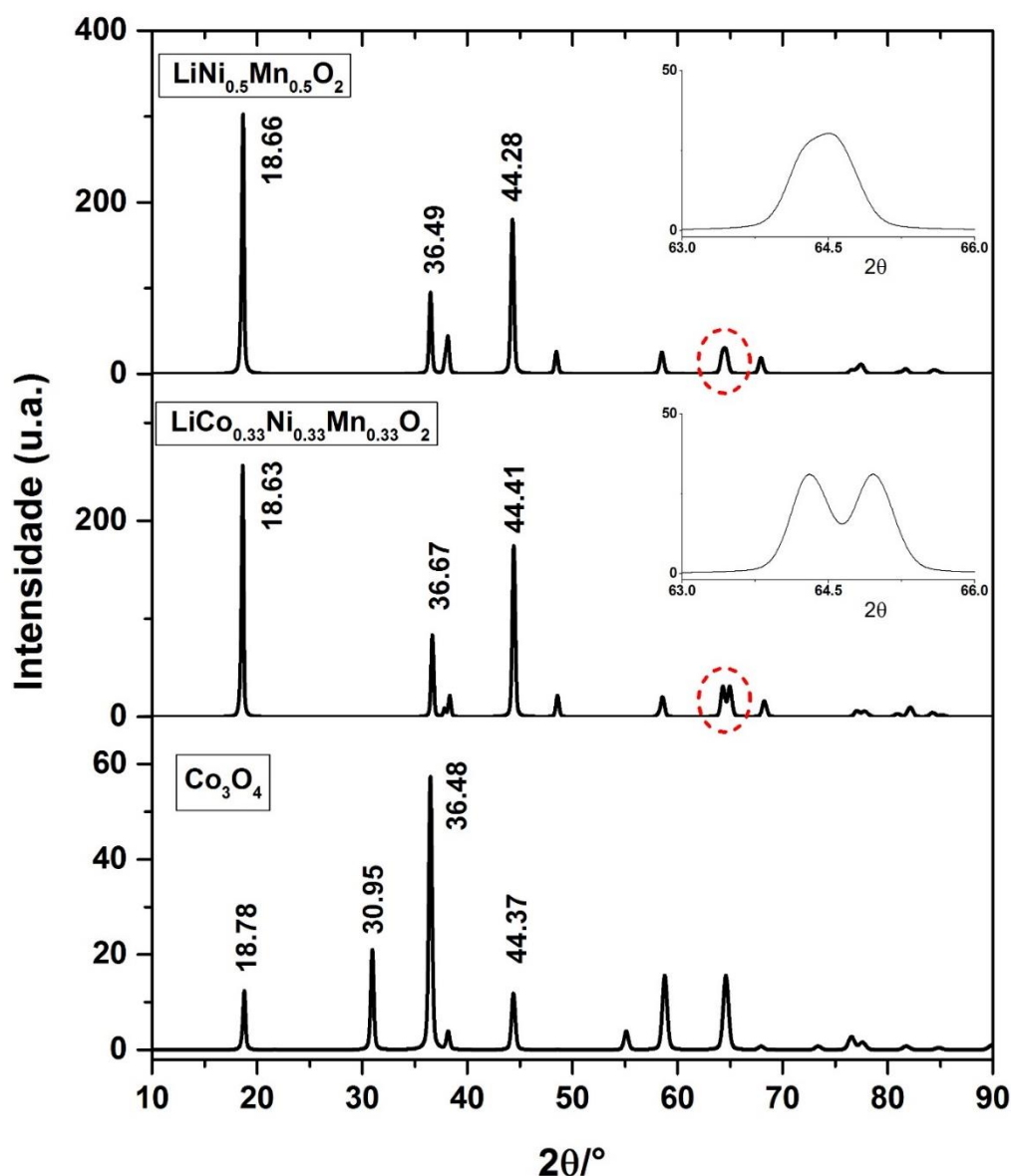


Figura 43. Difrátogramas de raios-X do Co_3O_4 (COD 147975), do $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ e do $\text{LiCo}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ (COD 176429).

Os difratogramas das amostras sintetizadas encontram-se na Figura 44. Na amostra CNM10-10h, as difrações referentes ao grupo $R\bar{3}m$ são bem evidentes e o aparecimento de um pico único em $2\theta = 64,5^\circ$ (conforme gráfico em destaque) identifica essa fase como $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$. Também, constata-se a presença da fase Co_3O_4 devido ao pico em $2\theta = 30,95^\circ$. Como esperado, os demais picos do Co_3O_4 sobrepõem com os picos da fase $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$.

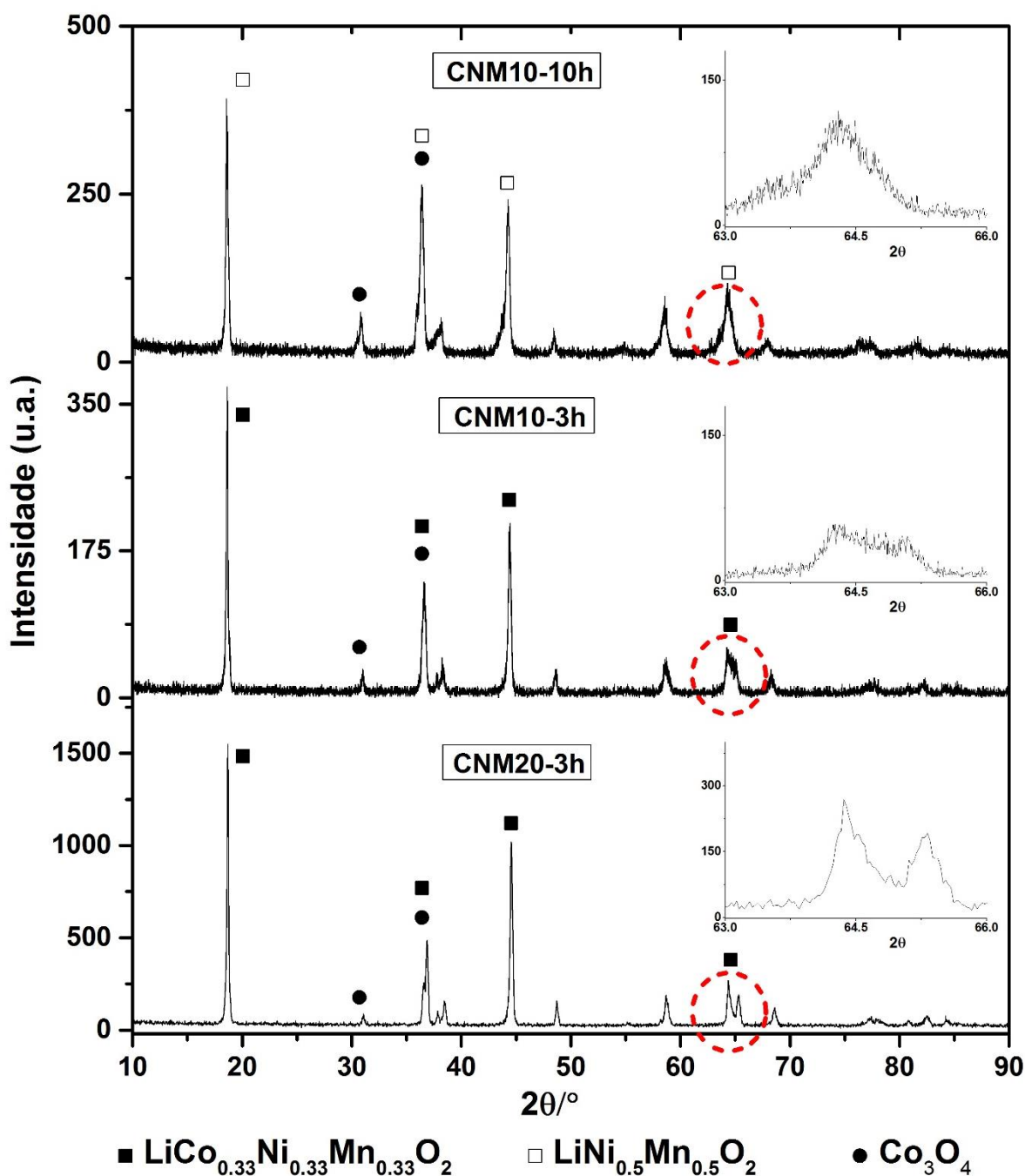


Figura 44. Difratogramas de raios-X das amostras sintetizadas pelo método sol-gel.

Nos difratogramas das amostras CNM10-3h e CNM20-3h pode-se identificar os picos de difração referentes à fase $\text{LiCo}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$, que são corroborados com o aparecimento de um pico duplo entre $63 - 66^\circ$ (conforme gráficos em destaque), confirmando a presença de cobalto no grupo espacial $R\bar{3}m$.

A presença do pico em $2\Theta = 30,95^\circ$ nos difratogramas das amostras CNM10-3h e CNM20-3h indicam que também exista Co_3O_4 nessas amostras, porém em menor proporção do que na amostra CNM10-10h.

O refinamento Rietveld dos dados de DRX permite a quantificação das fases existentes em cada amostra. As figuras referentes ao ajuste encontram-se na Figura 45. Os pontos pretos correspondem aos dados amostrais e a linha vermelha é o ajuste do refinamento. Abaixo dos dados amostrais encontram-se as posições esperadas para os picos de difração nas fases. O erro do ajuste encontra-se abaixo dos picos de referência.

Na amostra CNM10-10h a fase litiada considerada para o refinamento foi o $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ e nas demais considerou-se o $\text{LiCo}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$, todas pertencentes ao grupo espacial $R\bar{3}m$. A fase Co_3O_4 ($F\bar{4}3m$) também foi inserida no refinamento de todas as amostras.

Uma comparação entre os gráficos de refinamento permite verificar um aumento gradativo da cristalinidade no sentido $\text{CNM10-10h} < \text{CNM10-3h} < \text{CNM20-3h}$. Isso fica evidente quando se observa o erro do ajuste, que diminui gradativamente nesse mesmo sentido.

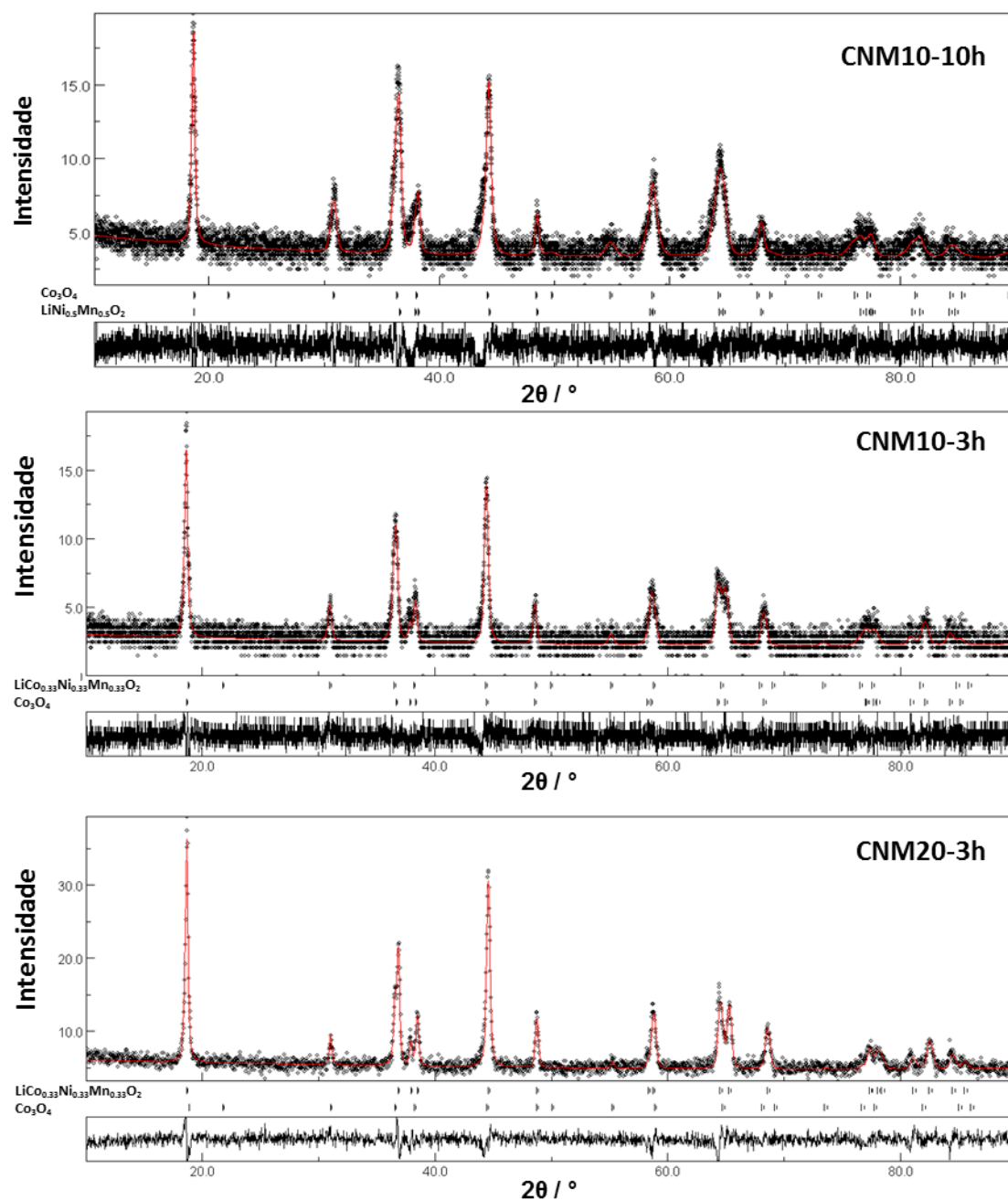


Figura 45. Refinamento Rietveld dos óxidos sintetizados pelo método sol-gel.

Os principais dados obtidos pelo refinamento Rietveld podem ser visualizados na Tabela 9. Para facilitar a compreensão são colocadas as principais condições de síntese de cada óxido.

Tabela 9. Condições de síntese e resultados do refinamento Rietveld.

COMPOSTO	CNM10-10h	CNM10-3h	CNM20-3
Temperatura de síntese (°C)	900	900	900
Tempo de síntese (min)	600	180	180
Excesso de Li	10%	10%	20%
Fase $R\bar{3}m$ (fase litiada)			
Percentual da fase (%)	64,3	78,2	85,3
Tamanho médio de cristalito (nm)	95	142	179
Fase $F\bar{4}3m$ (Co_3O_4)			
Percentual da fase (%)	35,7	21,8	14,7
Tamanho médio de cristalito (nm)	136	77	100

Os percentuais das fases variam de acordo com o tempo de síntese e com a quantidade de lítio disponível no momento da calcinação. Quando a quantidade de Li em excesso é 10 %, a diminuição do tempo de calcinação de 10 h para 3h provoca um aumento na quantidade da fase litiada de 64,3 % para 78,2 % e o tamanho médio de cristalito também aumenta de 95 nm para 142 nm, nas amostras analisadas.

Quando a quantidade de Li em excesso aumenta de 10 % para 20 % percebe-se um aumento na quantidade da fase litiada de 78,2 % para 85,3 %. O tamanho médio de cristalito acompanha essa tendência indo de 142 nm para 179 nm.

Análise química feita por ICP-OES detecta a porcentagem dos metais presentes nos compostos sintetizados pelo método sol-gel (Tabela 10). No composto CNM10-10h a razão molar Li : (Co+Ni+Mn) é de 0,31 : 1. Mesmo com a adição de Li em excesso antes da formação do sol, é observada uma perda de Li que ocorre na calcinação.

A volatilização do Li, que pode acontecer a 700 °C, ocorre devido à temperatura e tempo de síntese, sendo potencializada pela combustão da matriz carbonácea do gel [134]. Sugere-se que a falta de Li no momento da calcinação e o longo tempo de calcinação tenham levado à segregação do Co que forma Co_3O_4 . A formação desse óxido em síntese de compostos do tipo LiMO_2 (M = Co, Ni e Mn) foi reportada por outros estudos e acontece quando a razão Li / M é menor que

1 [34]. A utilização da temperatura de 900 °C na síntese desses materiais teve como objetivo garantir obtenção da estrutura lamelar (*high temperature*) [34].

A partir dos dados obtidos no refinamento Rietveld e das razões molares Li : (Co+Ni+Mn) obtidas por análises de ICP-OES, observa-se que todo o Co presente no material CNM10-10h esteja na forma de Co_3O_4 e a fase litiada seria o $\text{Li}_{0,31}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$. Analogamente, é possível estimar que a fase litiada na amostra CNM10-3h teria a fórmula química de $\text{LiCo}_{0,28}\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,34}\text{O}_2$ e na amostra CNM20-3h a fase litiada teria a fórmula $\text{Li}_{0,94}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,34}\text{Mn}_{0,41}\text{O}_2$.

Tabela 10. Composição dos metais nos compostos sintetizados pelo método sol-gel.

Metais	Composição % (m/m)		
	CNM10-10h	CNM10-3h	CNM20-3h
Al	0,8	5,0	<0,1
Co	36,8	30,2	32,3
Cu	0,1	<0,1	<0,1
Li	2,1	10,7	9,5
Mn	29,3	24,4	27,6
Ni	31,0	29,6	30,6

Nas imagens de MEV do material CNM10-10h (Figura 46 A e B) podem ser visualizadas uma grande quantidade de partículas com tamanho próximo de 1 μm no formato octaédrico. Essa morfologia é atribuída à fase Co_3O_4 que, segundo alguns autores, deve-se ao crescimento de oito planos (1 1 1) favorecidos pela presença da matriz cabonácea na calcinação. Essa morfologia é bastante conhecida por fornecer propriedades catalíticas ao material [113].

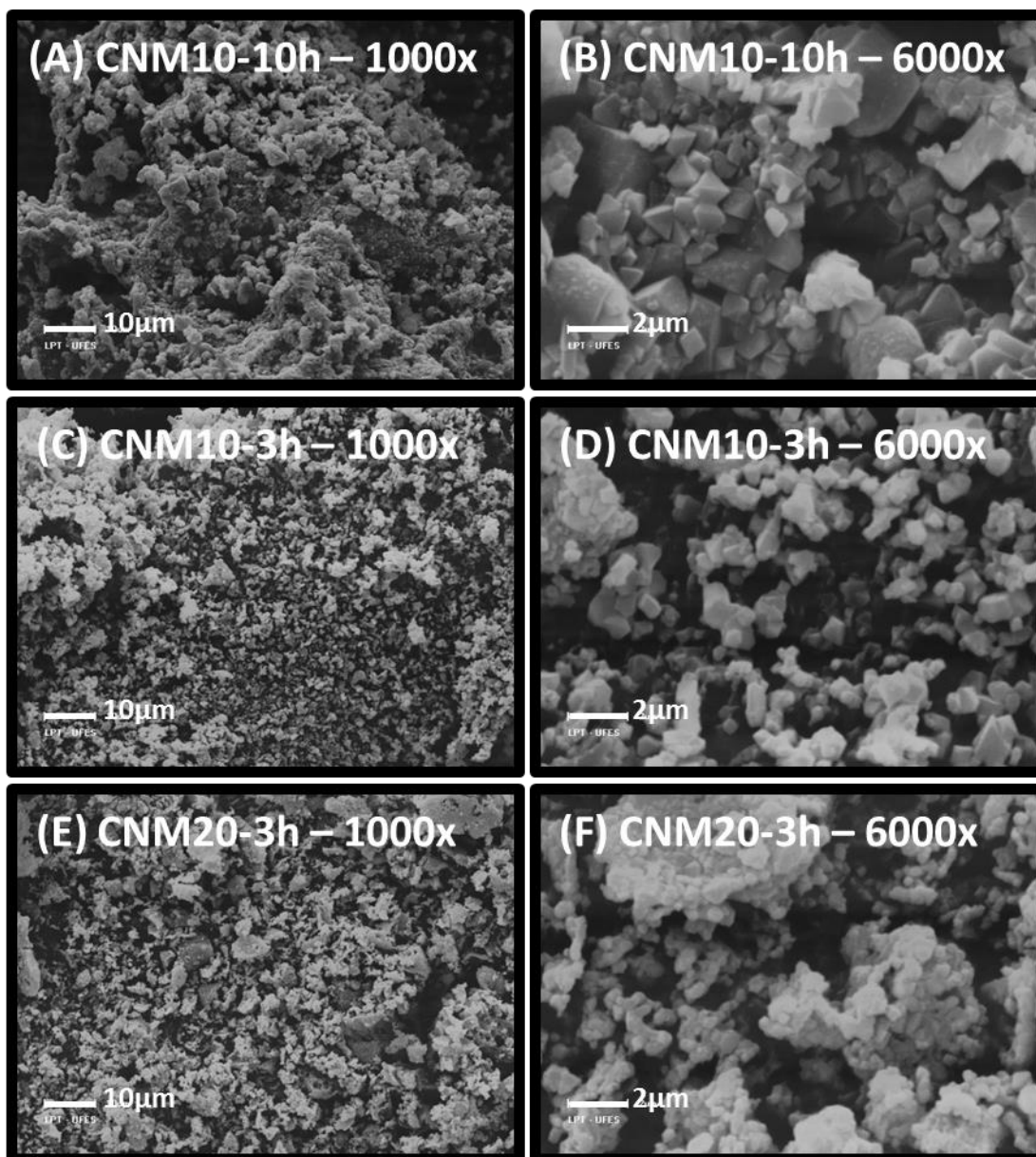


Figura 46. Imagens de MEV do cátodo e dos compostos sintetizados pelo método sol-gel ampliados 1000 e 6000 vezes.

Nas imagens de MEV da amostra CNM10-3h (Figura 46 C e D) as partículas, em sua maioria, possuem tamanho inferior a 2 μm . Podem ser observadas algumas partículas octaédricas, referentes ao Co_3O_4 . Porém, com menor frequência do que na amostra CNM10-10h, justamente pela menor porcentagem dessa fase como mostrado no refinamento Rietveld. A morfologia encontrada nas demais partículas está de acordo com o esperado para a fase litiada.

A amostra CNM20-3h possui partículas pequenas com tamanho próximo ao encontrado na amostra CNM10-3h e está condizente com o esperado para esse

material (Figura 46 E e F). No entanto, essas partículas menores se aglomeram formando partículas maiores que dificultam a mobilidade dos íons Li^+ , podendo afetar a performance eletroquímica do material.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) encontram-se na Figura 47. As setas indicam os planos (1 1 1) da partícula octaédrica da fase Co_3O_4 na amostra CNM10-10h (Figura 47A) e CNM10-3h (Figura 47C) [113]. O retângulo amarelo indica a presença de bastões (*nanorods*) atribuídos a fase $\text{Li}_{0.31}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ como visualizado na literatura [134,135]. Na Figura 47B visualiza-se outra nanoestrutura também atribuída a fase litiada. Os contrastes que aparecem nas Figura 47 C-F referem-se a defeitos, fissuras, deslocamentos ou variações na espessura da partícula [45]. Na Figura 47F vê-se que as partículas da amostra CNM20-3h pode conter partes íntegras, sem contraste, que conferem boa performance eletroquímica ao material.

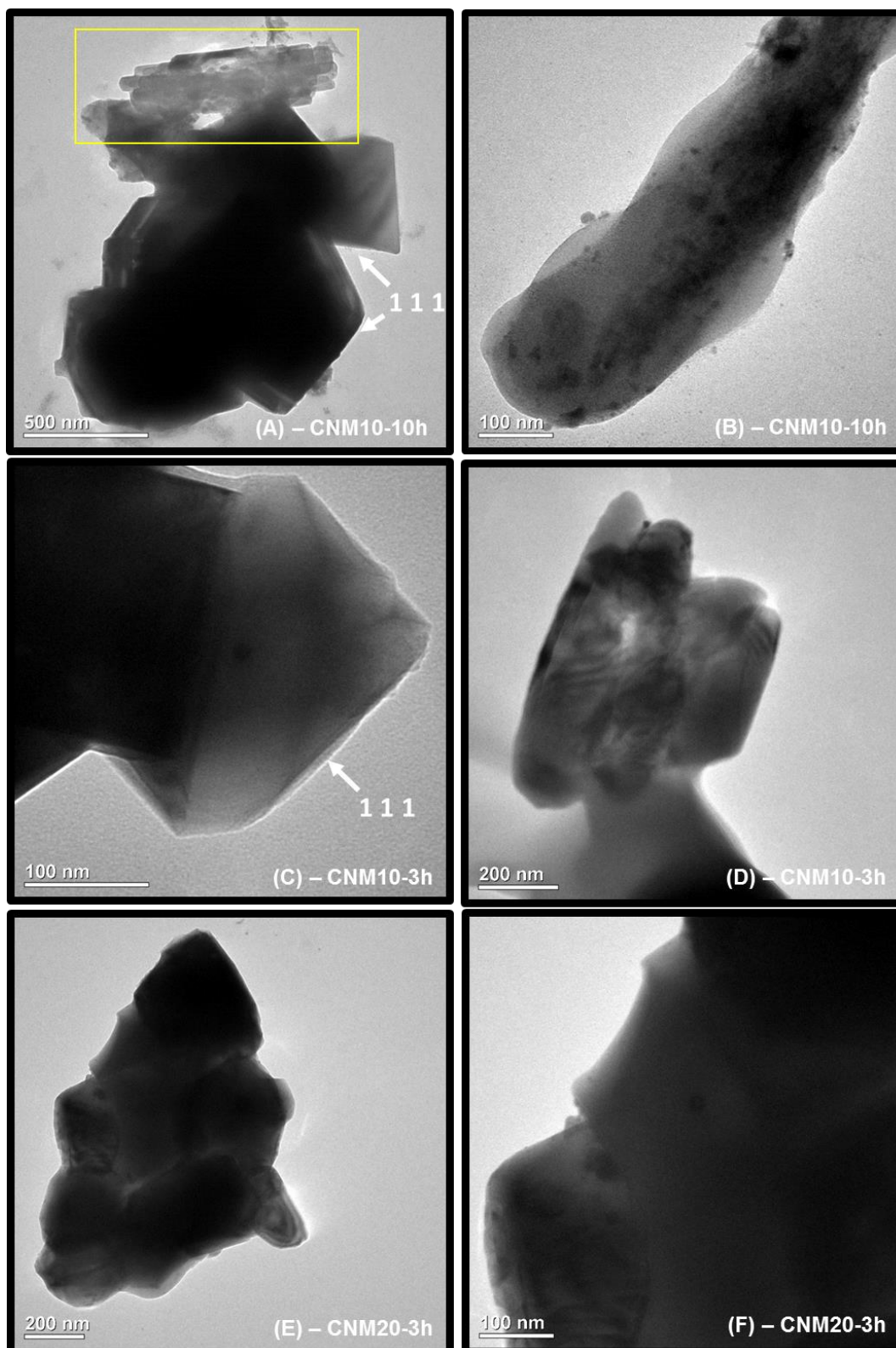


Figura 47. Imagens MET em diferentes ampliações das amostras CNM10-10h (A e B); CNM10-3h (C e D); CNM20-3h (E e F).

4.2.4 Propriedades eletroquímicas dos materiais sintetizados

4.2.4.1 Caracterização eletroquímica e aplicação dos materiais sintetizados como cátodo de bateria

Os materiais sintetizados pelo método sol-gel foram submetidos a testes de voltametria cíclica e carga/descarga galvanostática. As análises de voltametria cíclica caracterizam se há entrada e saída dos íons Li^+ , as transições cristalográficas que ocorrem na estrutura do óxido e a reversibilidade desse processo. Os testes de carga e descarga galvanostática medem o tempo demandado pelo material para ser totalmente carregado e descarregado (considerando uma faixa limitada de potencial) e a capacidade específica do material.

Nas voltametrias cíclicas da amostra CNM10-10h o eletrodo de trabalho é formado pelo compósito CNM10-10h + Negro de acetileno + PVDF (85:10:5), suportado sobre platina. Lítio metálico é usado como contra-eletrodo e o eletrólito é uma solução de LiClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em EC:DMC 1:1. Nesse sistema, utiliza-se um sistema com 02 eletrodos com o contra-eletrodo atuando também como referência, simulando um sistema *coin-cell* sendo que normalmente é utilizado para testes eletroquímicos de materiais para catodos de baterias de íons Li^+ .

Para os testes de voltametria cíclica da amostra CNM10-10h, foram preparados vários eletrodos cuja massa de material ativo variou entre 0,80 – 0,90 mg em cada. Como mostrado na caracterização, a amostra CNM10-10h é formada por 2 fases: Co_3O_4 e $\text{Li}_{0.31}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$. Considerando a célula eletroquímica montada nessa análise, apenas a fase litiada deverá apresentar sinal eletroquímico.

A Figura 48 (A e B) representam as análises de voltametria cíclica para a mesma amostra (CNM10-10h) mas para diferentes eletrodos.

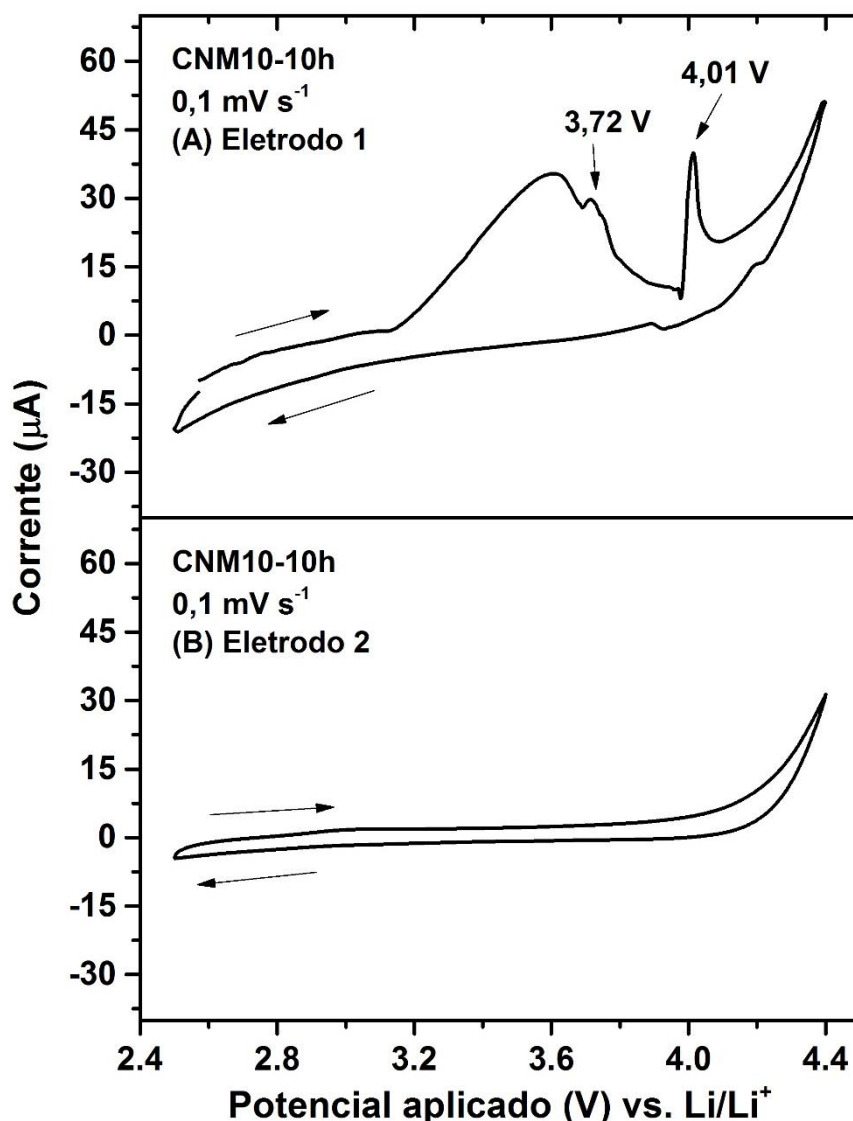


Figura 48. Voltamogramas cíclicos da amostra CNM10-10h a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ faixa de potencial de 2,4 - 4,4 V versus Li/Li^+ : (A) CNM10-10h - Eletrodo 1; (B) CNM10-10h – Eletrodo 2.

Na varredura anódica (Figura 48A) aparecem vários picos. O pico largo entre 3,2 – 3,8 V corresponde à oxidação do Ni^{2+} para Ni^{4+} com retirada dos íons Li^+ da estrutura do óxido. Dentro do pico largo, aproximadamente em 3,7 V, aparece um pico mais fino e depois um pico em 4,0 V que correspondem às múltiplas transições cristalográficas de hexagonal para monoclinico, monoclinico para hexagonal e hexagonal para hexagonal que ocorrem na estrutura do óxido provocadas pela saída dos íons Li^+ , como relatado por diversos estudos [40,136–138].

Em óxidos do tipo Li_xMO_2 , valores de $x < 0,5$ correspondem a uma sobrecarga do material ou seja, é uma retirada excessiva de íons Li^+ que pode causar a

degradação da matriz do óxido (como mostrado na Eq. 7). Quando isso acontece, as transições cristalográficas que ocorreram na varredura anódica não são revertidas, comprometendo a reinserção dos íons Li^+ . A varredura catódica da Figura 48A ilustra esse fato com o não aparecimento de picos. No composto CNM10-10h esse fato é ainda mais agravado pelo fato de haver poucos íons Li^+ na fase litiada ($x = 0,31$), que desintercalam no processo de carga e não intercalam na descarga pois houve mudanças estruturais drásticas.

No voltamograma da Figura 48B o único sinal eletroquímico que ocorre é a oxidação do eletrólito em alto potencial. Uma explicação é que o eletrodo apresente uma quantidade maior de Co_3O_4 que não possui atividade no sistema eletroquímico estudado, corroborando com o fato de ser uma amostra bastante heterogênea.

As curvas de capacidade específica do 1º ciclo de carga e descarga galvanostática da amostra CNM10-10h encontram-se na Figura 49. Os resultados demonstram uma capacidade de $5,5 \text{ mAh g}^{-1}$ na carga na faixa e potencial de $2,75 - 4,4 \text{ V}$. A descarga ocorre entre $4,25 - 2,5 \text{ V}$, com uma capacidade de 5 mAh g^{-1} , bem abaixo da capacidade nominal de 140 mAh g^{-1} . Esses resultados confirmam a baixa capacidade do material, uma vez que essa propriedade está diretamente ligada à quantidade de íons Li^+ existente na estrutura do óxido.

Por não possuir uma boa aplicação como cátodo de bateria, esse material também foi testado como pseudocapacitor e como sensor não enzimático, processos que serão detalhados mais a diante.

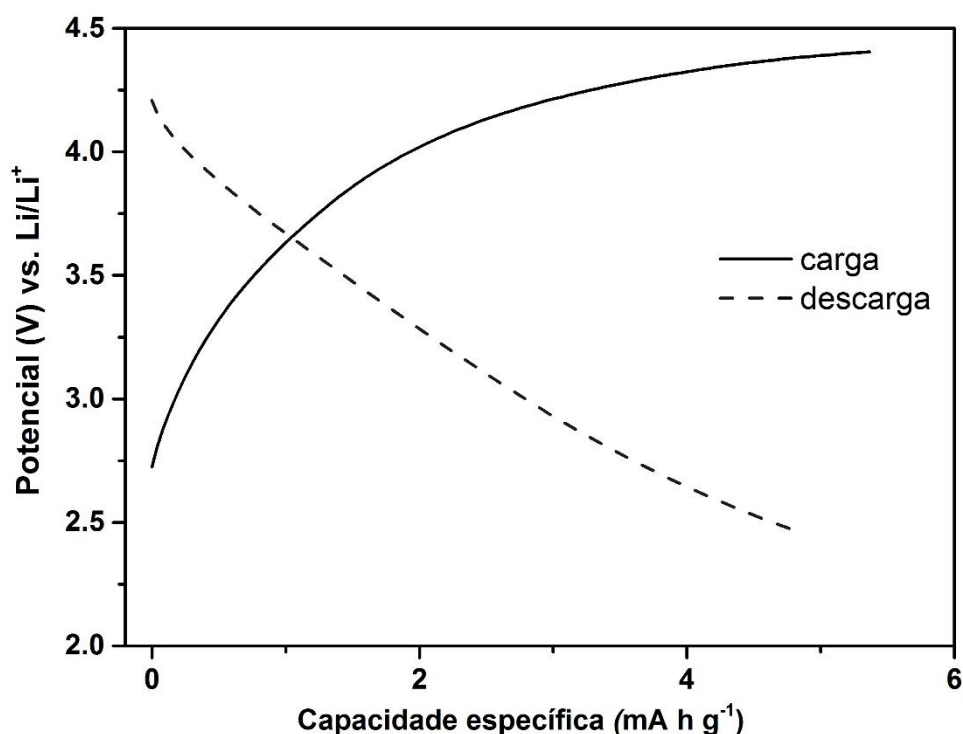


Figura 49. Curvas de capacidade específica no 1º ciclo de carga e descarga galvanostática da amostra CNM10-10h a uma taxa nominal C/10.

A voltametria cíclica para verificar o processo de entrada e saída dos íons Li nas amostras CNM10-3h e CNM20-3h encontram-se na Figura 50 (A e B), respectivamente. Os picos anódicos largos entre 3,80 – 4,2 V, com máximos em 4,06 V (Figura 50A) e 4,05 V (Figura 50B) correspondem ao processo de oxidação $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ somado com a saída dos íons Li^{+} da estrutura do óxido. Materiais do tipo $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ estão sujeitos a transições cristalográficas de hexagonal para monoclinico após a saída desses íons., No entanto, os picos referentes a essas transições possuem pequena intensidade e nem sempre são visualizados separadamente., Por isso, estão sobrepostos pela oxidação do Ni^{2+} e pela saída dos íons Li^{+} em ambas as amostras [24,40].

O pico catódico em 3,39 V na Figura 50B corresponde à redução dos íons Ni^{4+} e entrada dos íons Li^{+} na estrutura do óxido. Na Figura 50A o pico referente a esse processo não aparece dentro do intervalo estudado. O processo de transição de monoclinico para hexagonal também deveria aparecer na região catódica dos voltamogramas. A ausência de picos catódicos bem definidos referentes a essas transições cristalográficas é indicativo de baixa reversibilidade nos processos de carga e descarga nas duas amostras.

A diferença de potencial (ΔV) entre o pico anódico e catódico em uma voltametria cíclica mostra a reversibilidade nos processos de oxidação e redução. Quanto maior a diferença de potencial, mais forte será a polarização do eletrodo e menor será a reversibilidade [139]. Na amostra CNM20-3h o ΔV entre os picos anódico e catódico é de 0,66 V, valor que é considerado alto quando comparado com outros estudos [40,135,139]. A amostra CNM10-3h apresenta um ΔV maior, uma vez que o pico catódico não aparece no intervalo de potencial do gráfico. Esse fato comprova que a amostra CNM20-3h possui maior reversibilidade no processo de carga/descarga do que a amostra CNM10-3h.

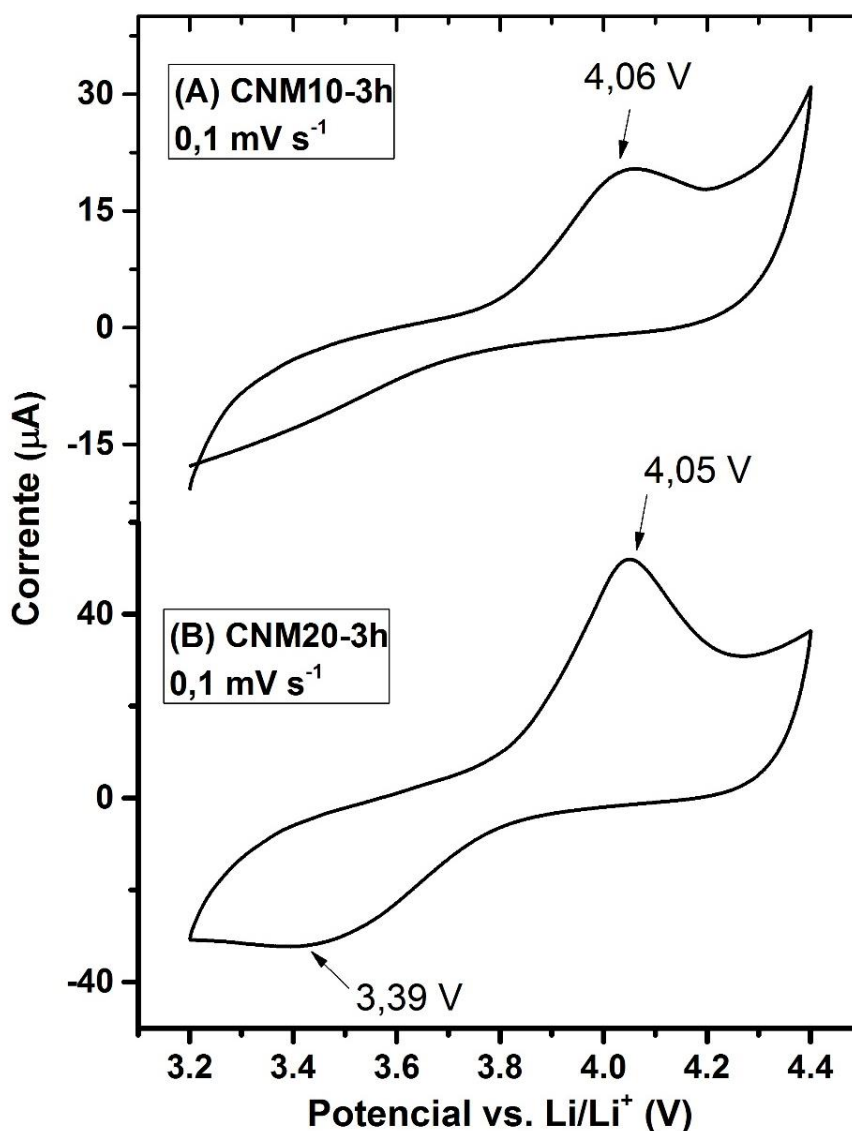


Figura 50. Voltamograma cíclico a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ na faixa de 3,2 - 4,4 V versus Li/Li⁺: (A) amostra CNM10-3h a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ e (B) amostra CNM20-3h.

Após as voltametrias cíclicas foram realizadas medidas de carga e descarga galvanostática nas amostras CNM10-3h e CNM20-3h. A capacidade nominal do $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ é aproximadamente $C = 140 \text{ mA h g}^{-1}$. A partir da Eq. (6), a corrente é obtida multiplicando a capacidade nominal pela massa do material ativo e dividindo-se pelo tempo de carga/descarga (nesse caso adotado como 10 h). Para uma taxa nominal $C/10$ a corrente calculada foi de 14 mA g^{-1} para as amostras CNM10-3h e CNM20-3h.

A Figura 51 apresenta as curvas de capacidade específica dos processos de carga e descarga apenas do 1º ciclo das amostras CNM10-3h e CNM20-3h. Os materiais atingem uma capacidade máxima semelhante, cerca de 150 mAh g^{-1} , no processo carga e na descarga, a amostra CNM20-3h apresenta uma capacidade superior, próxima a 90 mAh g^{-1} contra 80 mAh g^{-1} da amostra CNM10-3h.

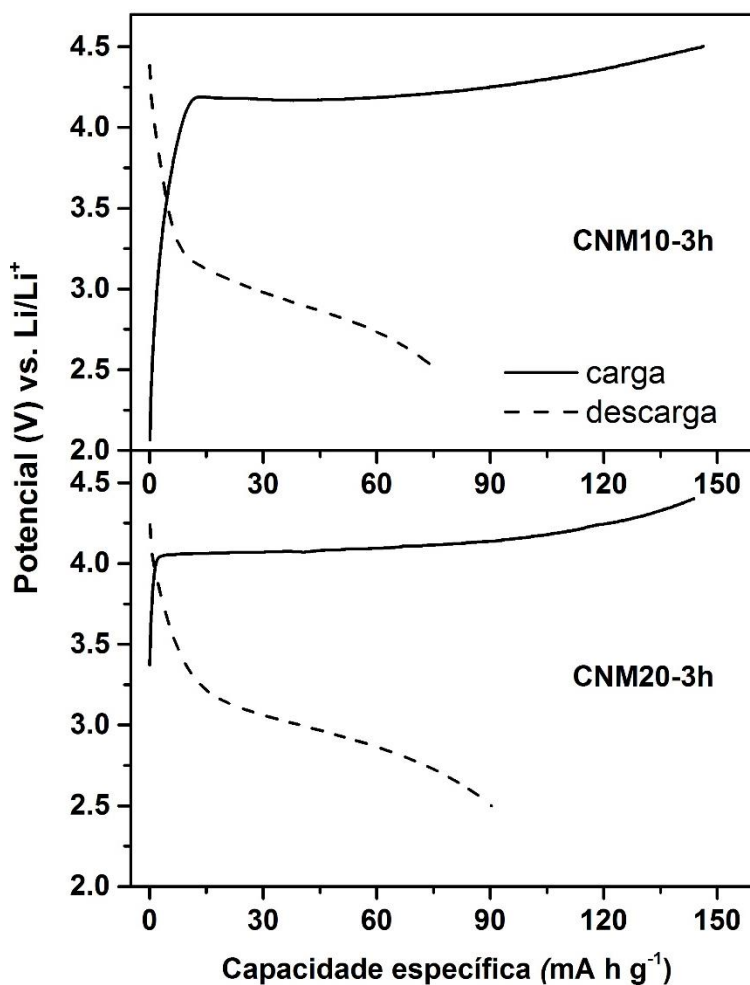


Figura 51. Curvas capacidade específica no 1º ciclo de carga e descarga galvanostática das amostras CNM10-3h e CNM20-3h a uma taxa nominal $C/10$.

Na Figura 52 (A e B) estão ilustradas as curvas de carga e descarga, respectivamente, para os ciclos 1, 3, 6, 9, 12 e 15. Nos processos de carga, o potencial varia de 2,5 a 4,25 V. A medida que aumentam os ciclos, o potencial limite máximo é atingido com menos tempo, pois o material vai perdendo sua capacidade e se tornando mais resistivo. Os processos de descarga (4,25 – 2,5 V) seguem o mesmo raciocínio. O material perde a capacidade de retenção de corrente e no 15º ciclo o potencial limite mínimo é atingido com 3 h de descarga.

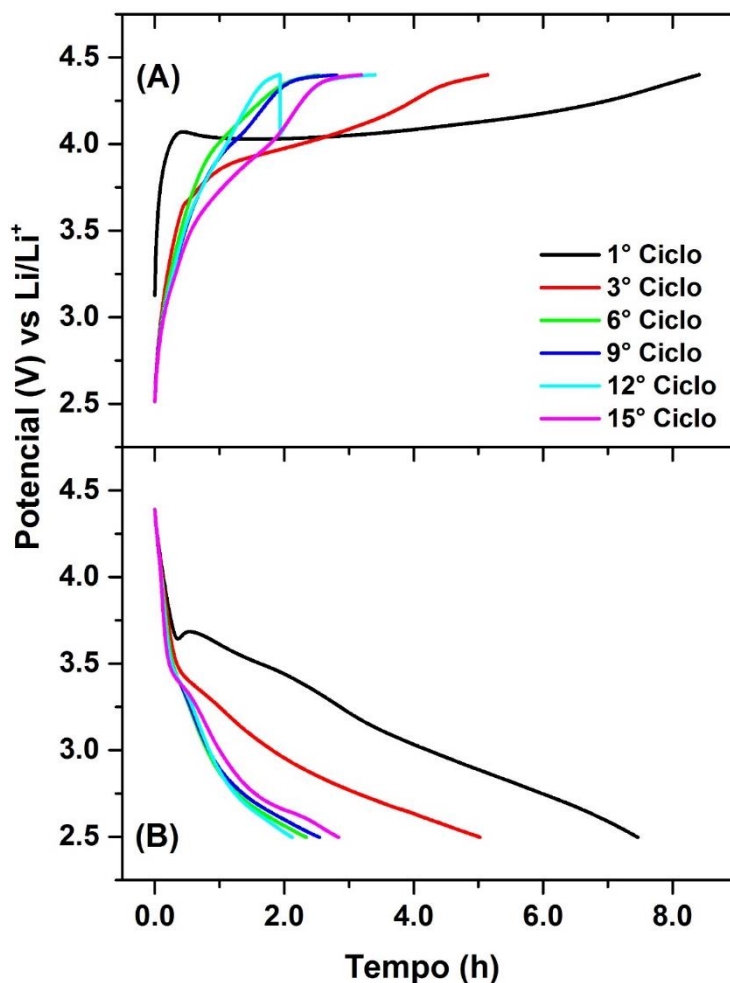


Figura 52. Curvas de carga (A) e descarga (B) galvanostática para os ciclos nº 1, 3, 6, 9, 12 e 15 do CNM20-3h a uma taxa nominal C/10.

Na Figura 53 encontram-se as capacidades de carga e descarga ao longo dos 15 ciclos. Os valores de capacidade específica do material foram calculados multiplicando-se os valores de tempo de carga e descarga pelo valor das respectivas correntes de carga e descarga, dividindo-se pela massa do material ativo.

O 1º ciclo apresenta uma capacidade específica de carga de quase 118 mAh g⁻¹. Na 1ª descarga, em 7,5 h o material apresenta uma capacidade de 104 mAh g⁻¹, que equivale a uma eficiência de 88,6 % no processo de carga/descarga. Os valores de capacidade diminuem ao longo dos ciclos, mas mantêm boas eficiências. No 15º ciclo o material possui uma capacidade específica de 44,7 mAh g⁻¹ na carga e 39,7 mAh g⁻¹ na descarga, com uma eficiência de 88,8%.

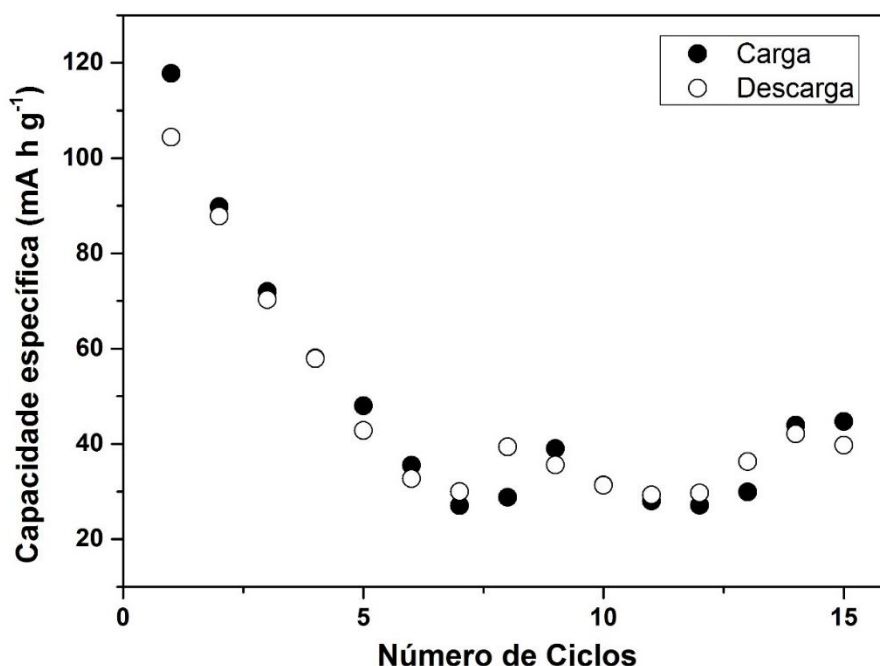
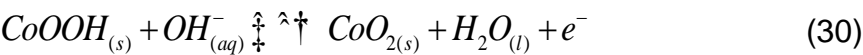


Figura 53. Capacidade específica do CNM20-3h em 15 ciclos de carga e descarga para uma corrente de 14 mA g⁻¹.

4.2.4.2 Aplicação eletroquímica do CNM10-10h como pseudocapacitor

As propriedades eletroquímicas do CNM10-10h foram estudadas por meio de voltametria cíclica em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹ KOH a uma velocidade de varredura de 1 e 10 mV s⁻¹, conforme ilustrado na Figura 54 (A e B). Os voltamogramas apresentam um comportamento típico do composto Co₃O₄ [140]. Na fase LiNi_{0.49}Mn_{0.51}O₂, o principal par redox é o Ni²⁺/Ni⁴⁺, no entanto, como o potencial aplicado nas voltametrias não é o suficiente para promover a remoção dos íons Li de uma matriz que já apresenta deficiência nesse metal, essa fase não apresentará picos de oxidação/redução [40].

Nos ciclos 100 e 1000, o pico anódico em 0,43 V corresponde à transformação do Co_3O_4 em CoOOH que é oxidado a CoO_2 . As Equações 29 e 30 descrevem esse processo.



Na varredura catódica ocorre o processo de redução do CoO_2 , passando pelo CoOOH e formando o Co_3O_4 . A $1,0 \text{ mV s}^{-1}$, no ciclo 100, a primeira e segunda reduções ocorrem em 0,37 V e 0,32 V, respectivamente. A $10,0 \text{ mV s}^{-1}$, no ciclo 1000, as mesmas reduções ocorrem em 0,34 V e 0,30 V.

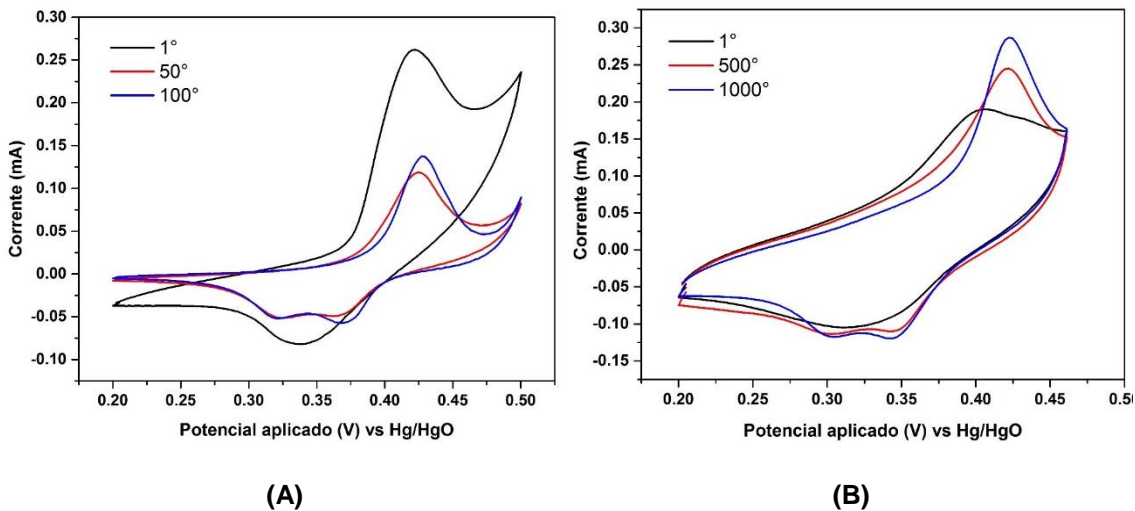


Figura 54. Voltamogramas cíclicos do filme CNM10-10h em solução de $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$: (A) 100 ciclos a 1 mV s^{-1} (B) 1000 ciclos a 10 mV s^{-1} .

A Tabela 11 mostra os dados obtidos pelos testes de voltametria cíclica nas diferentes velocidades de varredura.

Tabela 11. Dados da performance eletroquímica como pseudocapacitor						
Velocidade de varredura	1 mV s ⁻¹			10 mV s ⁻¹		
Ciclo	1	50	100	1	500	1000
Eficiência de carga/descarga (%)	31	50	52	62	73	69
Capacitancia específica (F g ⁻¹)	10,3	5,8	5,7	4,3	4,9	4,6

Valores de carga anódica (q_A) e catódica (q_C) permitem obter a eficiência do processo de carga/descarga através da Eq. 31.

$$Eficiência = \frac{q_A}{q_C} \quad (31)$$

A capacidade específica (C) do filme do CNM10-10 foi obtida de acordo com a Eq. 32.

$$C = \frac{q_C}{m\Delta E} \quad (32)$$

Na qual m é a massa do óxido presente no filme e ΔE é a variação de potencial entre o início e fim de cada ciclo.

O material apresenta uma capacidade específica de 5,7 F g⁻¹ no ciclo 100 a 1 mV s⁻¹ e 4,6 F g⁻¹ no ciclo 1000 a 10 mV s⁻¹. São valores abaixo do já reportado por outros trabalhos. No entanto, vale ressaltar que boa parte do material CNM10-10h é composto por uma fase litiada que não contribui para os processos de carga e descarga nesse sistema eletroquímico. Mesmo assim, o material apresentou uma boa reversibilidade nos últimos ciclos, tendo uma promissora aplicação como pseudocapacitor.

4.2.4.3 Aplicação do CNM10-10h como sensor não enzimático para quantificação de ácido ascórbico

A oxidação do ácido ascórbico (AA) forma o ácido dehidroascórbico (AD), por meio de um processo irreversível que é a principal etapa para sua determinação eletroquímica, conforme representado na Eq. 33 [141].

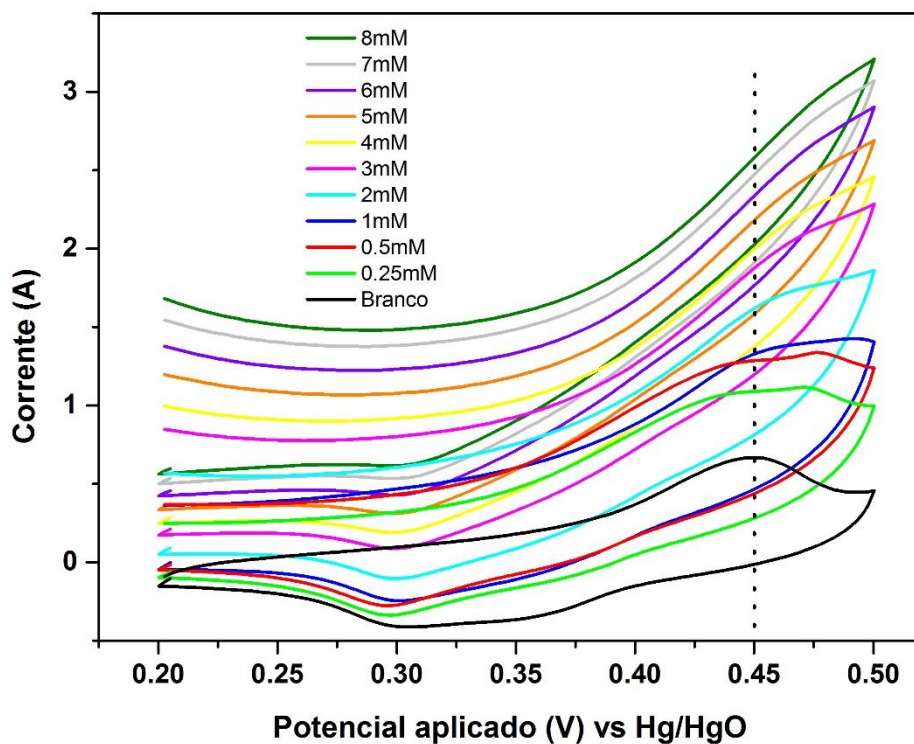


Para quantificação do AA foram realizadas voltametrias cíclicas em solução de KOH 1 mol L⁻¹ conforme ilustrado na Figura 55A. Os testes ocorrem na ausência (Branco) e na presença de AA em diferentes concentrações que variam de 0,25 mmol L⁻¹ até 8 mmol L⁻¹.

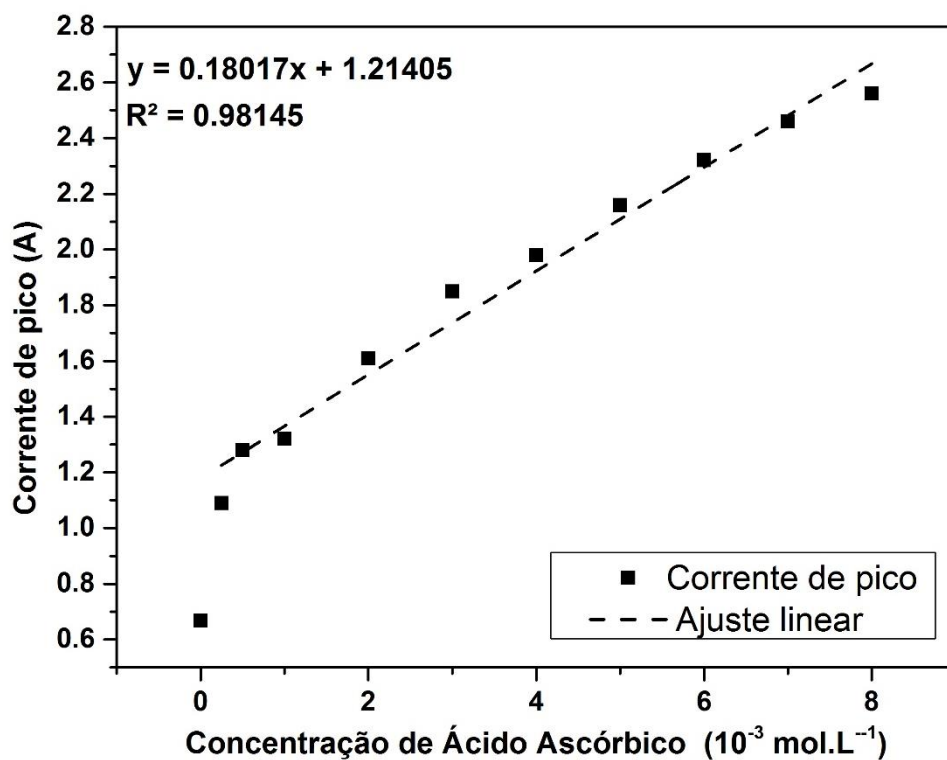
O primeiro ciclo após a adição de AA (0,25 mM) possui uma corrente bem superior ao ciclo Branco, isso acontece devido às reações de oxidação do AA adsorvido na superfície do eletrodo. A adição sistemática do AA aumenta a corrente em cada voltamograma. O pico anódico que aparece em 0,45 V no ciclo Branco corresponde à oxidação do Co²⁺ a Co⁴⁺ como discutido anteriormente.

Uma vez que esse par redox é o responsável por catalisar reações de oxidação do AA, o potencial de 0,45 V foi escolhido para determinar a quantidade de AA em cada adição [92,94].

A corrente de pico no potencial de 0,45 V é relacionada com a concentração de AA na Figura 55B. A partir da primeira adição ocorre um aumento linear da corrente de pico fornecendo uma equação de reta com um ajuste linear satisfatório ($R^2 = 0,98145$). A sensibilidade do material é obtida dividindo-se o coeficiente angular da reta ($0,18017 \text{ A L mmol}^{-1}$) pela área geométrica do filme ($0,5 \text{ cm}^2$) obtendo-se $360,34 \mu\text{A L mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Esse valor é consistente com outros sensores baseados no Co_3O_4 [108,142].



(A)



(B)

Figura 55. Performance eletroquímica do CNM10-10h como sensor na quantificação de AA: (A) Voltamogramas cíclicos para diferentes concentrações de AA a 10 mV s^{-1} ; (B) Correntes de pico a $0,45 \text{ V}$ e ajuste linear para diferentes concentrações de AA.

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES

5.1 Processo Hidrometalúrgico A: Síntese térmica, caracterização e estudo eletroquímico do HT LiCoO₂, obtido a partir de Co(OH)₂ reciclado de uma bateria exaurida de íons Li⁺

Neste trabalho o cobalto foi reciclado a partir de uma bateria íon-Li por meio da síntese de HT LiCoO₂. A temperatura de síntese foi obtida por meio de ATG usando os precursores Co(OH)₂ e Li₂CO₃. As análises de DRX confirmaram a presença do HT LiCoO₂ no produto final.

Por meio de espectroscopia Raman foi possível confirmar a presença da fase $R\bar{3}m$ no (S)-HT-LiCoO₂ com a presença em pequena quantidade de Co₃O₄. O espectro Raman do cátodo exaurido também indicou a presença de Co₃O₄. Análises de MEV mostraram que o material sintetizado é composto por diferentes tamanhos de partícula, sem uma morfologia definida e as análises de MET evidenciaram microfissuras e defeitos nessas partículas que podem impactar na capacidade específica do material.

O material reciclado apresenta uma performance eletroquímica promissora considerando o seu uso para cátodo de bateria. Para uma corrente constante de 14 mA g⁻¹, ele possui uma capacidade específica máxima de 61,5 mAh g⁻¹ no 4º ciclo de carga e descarga e ao final de 15 ciclos uma capacidade específica de 32,5 mAh g⁻¹.

Testes de voltametria cíclica e cronoamperometria em solução de KOH 1 mol L⁻¹ mostraram que a formação dos íons Co⁴⁺ no (S)-HT-LiCoO₂ promove a formação de O₂ em potencial menor quando comparado com Ni e Pt. Curvas de Tafel forneceram a densidade de corrente de troca em diferentes temperaturas e o material sintetizado apresentou um excelente desempenho como eletrocatalisador em RDO com uma energia de ativação de 28 kJ mol⁻¹.

Assim, a rota hidrometalúrgica utilizada nesse capítulo para obter o LiCoO₂ possui viabilidade técnica pois permite obter um material com diferentes aplicações e, ao mesmo tempo, viabilidade econômica por possuir um baixo custo em sua síntese quando comparado com seu valor no mercado.

5.2 Processo Hidrometalúrgico B: Síntese sol-gel, caracterização e aplicações eletroquímicas dos materiais sintetizados a partir da reciclagem de baterias de íons Li^+ lixiviadas com ácido málico

A lixiviação de cátodos do tipo $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ com ácido málico se mostra uma técnica promissora, como parte de uma rota hidrometalúrgica, para reciclagem de baterias íon-Li. O ácido málico é bastante eficaz na dissolução do cátodo, permite a síntese de novos produtos via sol-gel e, ao mesmo tempo, é um ácido orgânico que não causa danos ao meio ambiente, quando comparado com outros ácidos inorgânicos, como H_2SO_4 e HCl .

Análises de DRX permitiram identificar duas fases nas amostras sintetizadas: a fase Co_3O_4 , do grupo espacial $F\bar{4}3m$ e uma fase litiada do grupo $R\bar{3}m$. Ajuste com refinamento Rietveld e medidas de ICP-OES tornaram possível a determinação da fórmula química e da porcentagem de cada fase.

A amostra CNM10-10h possui 64,3% da fase $\text{Li}_{0.31}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ e 35,7% de Co_3O_4 . A elevada quantidade de Co_3O_4 pode ter sido provocada pelo longo tempo de calcinação e pela perda de Li durante esse processo. A amostra CNM10-3h possui 78,2 % da fase $\text{LiCo}_{0,28}\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,34}\text{O}_2$ e 21,8 % de Co_3O_4 , enquanto na amostra CNM20-3h há 85,7 % da fase $\text{Li}_{0.94}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.34}\text{Mn}_{0.41}\text{O}_2$ e 14,3 % de Co_3O_4 . Testes de voltametria cíclica e carga/descarga galvanostática mostraram que a amostra CNM10-10h não possui bons resultados para aplicação como cátodo de bateria. Análises de MEV e MET evidenciaram a presença de partículas octaédricas de Co_3O_4 , conhecidos por suas propriedades catalíticas, por isso, foram realizados testes de voltametria cíclica em meio alcalino visando a aplicação da amostra CNM10-10h com pseudocapacitor e sensor eletroquímico não enzimático.

Os testes mostraram que o material possui propriedades pseudocapacitivas, com reversibilidade de 52% no 100° ciclo a 1 mV s^{-1} e de 69% no 1000° ciclo a 10 mV s^{-1} . A capacitância, no entanto, ficou abaixo do esperado porém deve-se considerar a presença da fase $\text{Li}_{0.31}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ que não contribui para os processos pseudocapacitivos. As propriedades eletrocatalíticas do par redox $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ foram comprovadas por meio da oxidação do ácido ascórbico, o que permitiu sua quantificação. Para os testes analisados, a sensibilidade da amostra

CNM10-10h foi de $360,34 \mu\text{A L mol}^{-1} \text{cm}^{-2}$, que está em acordo com o obtido por outros pesquisadores, mostrando ser um material promissor no uso como sensor não enzimático.

A amostra CNM20-3h mostrou possuir melhor performance eletroquímica aplicada como cátodo de bateria quando comparada à amostra CNM10-3h. As medidas de voltametria cíclica mostraram de forma mais evidente os processos de entrada e saída dos íons Li^+ . Testes de carga e descarga galvanostática mostraram que CNM20-3h pode atingir uma capacidade específica de, aproximadamente, 120 mAh g^{-1} na primeira descarga, contra 80 mAh g^{-1} da amostra CNM10-3h. Esse melhor desempenho da CNM20-3h justificou a realização de testes prolongados de carga/descarga que mostraram uma perda significativa na capacidade do material nos primeiros 15 ciclos, sendo necessária uma quantidade maior de testes para confirmá-los.

Assim, a rota hidrometalúrgica proposta possui viabilidade técnica pois permite obter materiais com diferentes aplicações, usando produtos que não agredem o meio ambiente.

CAPÍTULO 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LI, L. et al. Preparation of LiCoO₂ films from spent lithium-ion batteries by a combined recycling process. **Hydrometallurgy**, v. 108, p. 220–225, 2011.
- [2] BARBIERI, E. M. S. et al. Recycling of spent ion-lithium batteries as cobalt hydroxide, and cobalt oxide films formed under a conductive glass substrate, and their electrochemical properties. **Journal of Power Sources**, v. 269, n. March, p. 158–163, 2014.
- [3] ZHANG, X. et al. An overview on the processes and technologies for recycling cathodic active materials from spent lithium-ion batteries. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 15, n. 1, p. 420–430, 2013.
- [4] PROTEÇÃO. Divisão de Saúde do Trabalhador da Secretaria de Saúde do RS. Riscos dos metais. v. 6, p. 178–186, 1994.
- [5] INÉS, S.; MUÑOZ, S. IMPACTO AMBIENTAL NA ÁREA DO ATERRO SANITÁRIO E INCINERADOR DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE RIBEIRÃO PRETO, SP: Avaliação dos níveis de metais pesados. E INCINERADOR DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE RIBEIRÃO. p. 130, 2002.
- [6] MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA 401, 2008. . 2008.
- [7] PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA. Política Nacional de Resíduos Sólidos: Lei N° 12.305, de 2 de Agosto de 2010. . 2010.
- [8] SUZAQUIM. www.suzaquim.com.br/Processo.htm.
- [9] UMICORE BRASIL. <http://www.umicore.com.br/nossosNegocios/recycling/>.
- [10] LINDEN, D.; REDDY, T. B. **HANDBOOK OF BATTERIES**. Third ed. New York: [s.n.].
- [11] WOLFF, E.; CONCEIÇÃO, S. V. RESÍDUOS SÓLIDOS: A RECICLAGEM DE PILHAS E BATERIAS NO BRASIL. p. 1–7, 2003.
- [12] LINDEN, D.; REDDY, T. B. **Handbook of Batteries**. Third ed. [s.l.] McGraw-Hill, 2002.
- [13] **Blog das baterias**. Disponível em: <www.bbaterias.com.br/bateria-notebook/artigos-bateria/o-que-e-uma-bateria-de-ion-de-litio>. Acesso em: 17 set. 2017.
- [14] DAHLIN, G. R.; STROM, K. E. **Lithium Batteries - Research, Technology and Applications**. New York, NY: [s.n.].
- [15] PISTOIA, G. **Lithium-ion Batteries: Advances and Applications**. 1. ed. Oxford:

[s.n.].

[16] MOHANTY, D. Stability and Cation Ordering in Layered Cathode Li_xMO_2 ($x \leq 1$; $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) Materials for Li-ion Rechargeable Batteries and Studying the Ferroelectric Properties. v. 2, 2011.

[17] NEEDHAM, S. A. et al. Synthesis and electrochemical performance of doped LiCoO_2 materials. **Journal of Power Sources**, v. 174, n. 2, p. 828–831, 2007.

[18] TICIANELLI, E. A. **Eletroquímica**. 2. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1998.

[19] DA SILVA, D. P. B. **Síntese e caracterização de espinélio de lítio e manganês obtidos via rota hidrotermal assistida por microondas**. 2014. 111 f. UFSCar. 2014.

[20] BRODD, R. J. **Lithium-Ion Batteries**. [s.l: s.n.].

[21] NAZRI, G.-A.; PISTOIA, G. **Lithium Batteries: Science and Technology**. [s.l: s.n.].

[22] CALLISTER, W. D. . **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

[23] GLAIZE, C.; GENIES, S. **Lithium Batteries and Other Electrochemical Storage Systems**. 1. ed. Londres: ISTE, 2013.

[24] GOPUKUMAR, S.; JEONG, Y.; KIM, K. B. Synthesis and electrochemical performance of tetravalent doped LiCoO_2 in lithium rechargeable cells. **Solid State Ionics**, v. 159, n. 3–4, p. 223–232, 2003.

[25] UEDA, A.; OHZUKU, T. Solid-State Redox Reactions of $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ (R3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 141, n. 8, p. 2010, 1994.

[26] UCHIDA, I. Preparation of Binder-Free, Thin Film LiCoO_2 and Its Electrochemical Responses in a Propylene Carbonate Solution. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 142, n. 9, p. L139, 1995.

[27] GRATZ, E. et al. A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 262, p. 255–262, set. 2014.

[28] ANTOLINI, E.; FERRETTI, M. Synthesis and Thermal Stability of LiCoO_2 . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 117, p. 1–7, 1995.

[29] CHO, J. et al. No Title. **Electrochem. Soc.**, v. 147, p. 15–20, 2000.

[30] JEONG, W. T.; LEE, K. S. Synthesis and structural characteristics of LiCoO_2 powders prepared by mechanical alloying of $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Co}(\text{OH})_2$. **Journal of**

Alloys and Compounds, v. 322, n. 1–2, p. 205–210, 2001.

[31] PROSINI, P. . **Iron Phosphate Materials as Cathodes for Lithium Batteries**. Roma: [s.n.].

[32] YABUUCHI, N.; OHZUKU, T. Novel lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 119–121, p. 171–174, 2003.

[33] SHINOVA, E. et al. Cationic distribution and electrochemical performance of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ electrodes for lithium-ion batteries. **Solid State Ionics**, v. 179, n. 38, p. 2198–2208, 2008.

[34] ANTOLINI, E. LiCoO_2 : Formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties. **Solid State Ionics**, v. 170, n. 3–4, p. 159–171, 2004.

[35] FREITAS, M. B. J. G.; GARCIA, E. M.; CELANTE, V. G. Electrochemical and structural characterization of cobalt recycled from cathodes of spent Li-ion batteries. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 5, p. 601–607, 1 maio 2009.

[36] KANG, S. G. et al. Electrochemical and structural properties of HT- LiCoO_2 and LT- LiCoO_2 prepared by the citrate sol-gel method. v. 120, p. 155–161, 1999.

[37] FU, J. et al. Physical characteristic study of LiCoO_2 prepared by molten salt synthesis method in 550–800°C. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, n. 1, p. 105–109, 2009.

[38] PORTHAULT, H. et al. One step synthesis of lamellar R-3m LiCoO_2 thin films by an electrochemical-hydrothermal method. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 22, p. 7580–7585, 2011.

[39] PORTHAULT, H. et al. Raman study of the spinel-to-layered phase transformation in sol-gel LiCoO_2 cathode powders as a function of the post-annealing temperature. **Vibrational Spectroscopy**, v. 62, p. 152–158, 2012.

[40] NOH, H. J. et al. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 233, p. 121–130, 2013.

[41] VENKATRAMAN, S.; MANTHIRAM, A. Structural and Chemical Characterization of Layered $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{2-\delta}$ ($y = 0.25$ and 0.5 , and $0 \leq (1 - x) \leq 1$) Oxides. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 26, p. 5003–5009, 2003.

[42] XU, B. et al. Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 73, n. 5–6, p. 51–65, 2012.

[43] LIU, Z.; YU, A.; LEE, J. Y. Synthesis and characterization of $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ as

the cathode materials of secondary lithium batteries. **Journal of Power Sources**, v. 81–82, p. 416–419, 1999.

[44] SA, Q. et al. Synthesis of high performance $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ from lithium ion battery recovery stream. **Journal of Power Sources**, v. 282, p. 140–145, 2015.

[45] PEGORETTI, V. C. B. et al. Thermal synthesis , characterization and electrochemical study of high-temperature (HT) LiCoO_2 obtained from $\text{Co}(\text{OH})_2$ recycled of spent lithium ion batteries. **Materials Research Bulletin**, v. 86, p. 5–9, 2017.

[46] REDDY, B. R.; PRIYA, D. N.; PARK, K. H. Separation and recovery of cadmium(II), cobalt(II) and nickel(II) from sulphate leach liquors of spent Ni-Cd batteries using phosphorus based extractants. **Separation and Purification Technology**, v. 50, p. 161–166, 2006.

[47] LIBRARY, I. C. **Used Battery Collection and Recycling**. [s.l: s.n.]. v. 10

[48] LUPI, C.; PASQUALI, M.; DELL'ERA, A. Nickel and cobalt recycling from lithium-ion batteries by electrochemical processes. **Waste Management**, v. 25, p. 215–220, 2005.

[49] NAYAKA, G. P. et al. Hydrometallurgy Dissolution of cathode active material of spent Li-ion batteries using tartaric acid and ascorbic acid mixture to recover Co. **Hydrometallurgy**, v. 161, p. 54–57, 2016.

[50] GARCIA, E. M. et al. Electrodeposition of cobalt from spent Li-ion battery cathodes by the electrochemistry quartz crystal microbalance technique. **Journal of Power Sources**, v. 185, n. 1, p. 549–553, 2008.

[51] LI, L. et al. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. **Journal of Power Sources**, v. 233, p. 180–189, 2013.

[52] **London Metal Exchange**. Disponível em: <<http://www.lme.com/metals/minor-metals/cobalt/>>. Acesso em: 3 jul. 2017.

[53] BERNARDES, A. M.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A S. Recycling of batteries: A review of current processes and technologies. **Journal of Power Sources**, v. 130, p. 291–298, 2004.

[54] OLIVEIRA, R. DE C. **Metodologia de Análise da Logística Reversa de Pós-Consumo: uma aplicação ao caso de pilhas e baterias**. 2013. 192 f. Universidade Federal de Santa Catarina. 2013.

[55] PEREIRA, A. L. et al. **Logística Reversa e Sustentabilidade**. São Paulo: Cengage-Learning, 2011.

[56] CHAVES, G. D.; BATALHA, M. O. Os consumidores valorizam a coleta de

embalagens recicláveis? Um estudo de caso da logística reversa em uma rede de hipermercados. **Revista Gestão e Produção.**, p. 423–434, 2006.

[57] ESPINOSA, D. C. R.; BERNARDES, A. M.; TENÓRIO, J. A. S. An overview on the current processes for the recycling of batteries. **Journal of Power Sources**, v. 135, n. 1–2, p. 311–319, set. 2004.

[58] MOURA BERNARDES, A.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Collection and recycling of portable batteries: a worldwide overview compared to the Brazilian situation. **Journal of Power Sources**, v. 124, n. 2, p. 586–592, nov. 2003.

[59] CROCCE, D. et al. RECICLAGEM DE BATERIAS : ANÁLISE DA SITUAÇÃO ATUAL NO. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, v. 2, p. 14–20, dez. 2005.

[60] DE OLIVEIRA, D. C.; ESPINOSA, D. C. R.; TENORIO, J. A. S. **Study of Hg removal and Zn recovery from spent dry batteries.** In: TMS ANNUAL MEETING 2001, NEW ORLEANS, LOUISIANA, EUA. **Anais...TMS**, Warrendale: 2001

[61] VAN ERKEL, J. **Recovery of Cd and Ni from batteries**, 1992.

[62] GEORGI-MASCHLER, T. et al. Development of a recycling process for Li-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 207, p. 173–182, 2012.

[63] MIZUSHIMA, K. et al. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. **Mater. Res. Bull.**, v. 15, p. 783–789, 1980.

[64] J. KIM; FULMER, P.; MANTHIRAM, A. -. **Mater. Res. Bull.**, v. 34, p. 571, 1999.

[65] NAKAMURA, T.; KAJIYAMA, A. -. **Solid State Ionics**, v. 95, p. 123, 1999.

[66] SUN, Y. K.; OH, I. H.; HONG, S. A. -. **J. Mater. Sci.**, v. 31, p. 361, 1996.

[67] GARCIA, B. et al. -. **J. Power Sources**, v. 54, p. 373, 1995.

[68] HAN, C.-H. et al. Synthesis and electrochemical properties of lithium cobalt oxides prepared by molten-salt synthesis using the eutectic mixture of $\text{LiCl-Li}_2\text{CO}_3$. **Journal of Power Sources**, v. 92, n. 1–2, p. 95–101, 2001.

[69] ANTOLINI, E.; GIORGI, L.; CAREWSKA, M. Formation of Li- and Mg-doped LiCoO_2 powders: A BET analysis. **Journal of Materials Science Letters**, v. 18, n. 4, p. 325–327, 1999.

[70] OKUBO, M. et al. Nanosize Effect on High-Rate Li-Ion Intercalation in LiCoO_2 Electrode. n. 4, p. 7444–7452, 2007.

[71] LEVASSEUR, S. et al. -. **Chem. Mater.**, v. 15, p. 348, 2003.

[72] LI, K. et al. A rapid combustion route to synthesize high-performance

nanocrystalline cathode materials for Li-ion batteries. **CrystEngComm**, v. 16, n. 48, p. 10969–10976, 2014.

[73] SHLYAKHTIN, O. A. et al. Characterization of nanocrystalline HT-LiCoO₂ cathode materials for secondary lithium batteries. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 2–3, p. 511–516, 2004.

[74] DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of “sol–gel” chemistry as a technique for materials synthesis. **Mater. Horiz.**, v. 3, n. 2, p. 91–112, 2016.

[75] LI, L. et al. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant. v. 176, p. 288–293, 2010.

[76] NAYAKA, G. P. et al. Use of mild organic acid reagents to recover the Co and Li from spent Li-ion batteries. **Waste Management**, v. 51, p. 8–12, 2015.

[77] NAYAKA, G. P. et al. Dissolution of cathode active material of spent Li-ion batteries using tartaric acid and ascorbic acid mixture to recover Co. **Hydrometallurgy**, v. 161, p. 54–57, 2016.

[78] SUN, L.; QIU, K. Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. **Waste Management**, v. 32, n. 8, p. 1575–1582, 2012.

[79] I.L. SANTANA et al. Photocatalytic properties of Co₃O₄/LiCoO₂ recycled from spent lithium-ion batteries using citric acid as leaching agent. **Materials Chemistry and Physics**, v. 190, p. 38–44, 2017.

[80] LI, J. et al. A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries. **Chemosphere**, v. 77, n. 8, p. 1132–1136, 2009.

[81] ZOU, H. et al. A novel method to recycle mixed cathode materials for lithium ion batteries. **Green Chemistry**, v. 15, n. 5, p. 1183–1191, 2013.

[82] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2. ed. New York, NY: [s.n.].

[83] OZKAN, S. A. **Electroanalysis in Biomedical and Pharmaceutical Sciences**. [s.l: s.n.].

[84] DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T. Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 970–979, 2004.

[85] BARD, A. J. et al. **ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications**. [s.l: s.n.].

[86] TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**. 2. ed. São Paulo: EdUSP, 2013.

- [87] YOON, S. et al. Enhanced electrocatalytic properties of electrodeposited amorphous cobalt-nickel hydroxide nanosheets on nickel foam by the formation of nickel nanocones for the oxygen evolution reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 693, p. 964–969, 2017.
- [88] WU, Y. et al. High performance and bifunctional cobalt-embedded nitrogen doped carbon/nanodiamond electrocatalysts for oxygen reduction and oxygen evolution reactions in alkaline media. **Journal of Power Sources**, v. 305, p. 64–71, 2016.
- [89] ZHANG, L. et al. Morphology-controlled fabrication of Co₃O₄ nanostructures and their comparative catalytic activity for oxygen evolution reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 680, p. 146–154, 2016.
- [90] MAIYALAGAN, T. et al. Spinel-type lithium cobalt oxide as a bifunctional electrocatalyst for the oxygen evolution and oxygen reduction reactions. **Nature Communications**, v. 5, n. May, p. 1–8, 2014.
- [91] TAHIR, M. et al. Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review. **Nano Energy**, v. 37, n. February, p. 136–157, 2017.
- [92] ROY, M.; GHOSH, S.; NASKA, M. K. Synthesis of morphology controllable porous Co₃O₄ nanostructures with tunable textural properties and their catalytic application. **Dalton Transactions**, n. 26, p. 10248–10257, 2014.
- [93] U.MANE, A. et al. Strongly oriented thin films of Co₃O₄ deposited on single-crystal MgO(1 0 0) by low-pressure, low-temperature MOCVD. **Journal of Crystal Growth**, v. 240, n. 1–2, p. 157–163, 2002.
- [94] SUN, H. et al. Co₃O₄ nanocrystals with predominantly exposed facets: synthesis, environmental and energy applications. **Journal of Materials Chemistry A**, n. 46, p. 14427–14442, 2013.
- [95] FENG, J.; ZENG, H. C. Size-Controlled Growth of Co₃O₄ Nanocubes. **Chem. Mater.**, v. 15, n. 14, p. 2829–2835, 2003.
- [96] WU, L. et al. Stable Cobalt Nanoparticles and Their Monolayer Array as an Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 22, p. 7071–7074, 2015.
- [97] GUO, M. et al. Porous Co₃O₄/CoS₂ nanosheet-assembled hierarchical microspheres as superior electrocatalyst towards oxygen evolution reaction. **Electrochimica Acta**, v. 268, p. 10–19, 2018.
- [98] LIANG, Y. et al. Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction. **Nature Materials**, v. 10, n. 10, p. 780–786, 2011.
- [99] WANG, D. D. et al. Well-dispersed Co₃O₄/Co₂MnO₄ nanocomposites as a synergistic bifunctional catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions. **Nanoscale**, v. 5, p. 5312–5315, 2013.

- [100] SHUKLA, P. et al. P. Shukla, H.Q. Sun, S.B. Wang, H.M. Ang, M.O. Tade. **Sep. Purif. Technol.**, v. 77, p. 230–236, 2011.
- [101] SHUKLA, P. et al. P. Shukla, H. Sun, S. Wang, H.M. Ang, M.O. Tade. **Catal. Today, in press**, [s.d.].
- [102] SHUKLA, P. et al. P. Shukla, S.B. Wang, K. Singh, H.M. Ang, M.O. Tade,. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 99, p. 163–169, 2010.
- [103] SHUKLA, P. R. et al. P.R. Shukla, S.B. Wang, H.Q. Sun, H.M. Ang, M. Tade,. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 100, p. 529–534, 2010.
- [104] SUN, H. et al. Preparation of cobalt/carbon-xerogel for heterogeneous oxidation of phenol. **Catalysis Today**, v. 186, n. 1, p. 63–68, 2012.
- [105] YAO, Y. et al. Hydrothermal synthesis of Co₃O₄-graphene for heterogeneous activation of peroxydisulfate for decomposition of phenol. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 46, p. 14958–14965, 2012.
- [106] LIU, Y. C.; KOZA, J. A.; SWITZER, J. A. Conversion of electrodeposited Co(OH)₂ to CoOOH and Co₃O₄, and comparison of their catalytic activity for the oxygen evolution reaction. **Electrochimica Acta**, v. 140, p. 359–365, 2014.
- [107] BRETT, C. Electrochemical sensors for environmental monitoring. Strategy and examples. **and applied chemistry**, v. 73, n. 12, p. 1969–1977, 2001.
- [108] GONÇALVES, S. A. et al. Development of non-enzymatic glucose sensor using recycled cobalt from cell phone Li-ion batteries. **Waste Management**, v. 46, p. 497–502, 2015.
- [109] SOOMRO, R. A. ET AL. Amino acid assisted growth of CuO nanostructures and their potential application in electrochemical sensing of organophosphate pesticide. **Electrochimica Acta**, v. 190, p. 972–979, 2016.
- [110] LAVANYA, N. et al. Electrochemical sensor for simultaneous determination of ascorbic acid, uric acid and folic acid based on Mn-SnO₂ nanoparticles modified glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2016.
- [111] BILLING, B. K. et al. Development of electrochemical sensor for selective recognition of PO₄³⁻ ions using organic nanoparticles of dipodal receptor in aqueous medium. **Electrochimica Acta**, p. 1112–1117, 2015.
- [112] ERDURAK-KILIÇ, C. S. et al. Anodic voltammetric behavior of ascorbic acid and its selective determination in pharmaceutical dosage forms and some Rosa species of Turkey. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 61, n. 11, p. 1113–1120, 2006.
- [113] GAO, L. et al. Synthesis of octahedral Co₃O₄ via carbon-assisted method. **Micro & Nano Letters**, v. 10, n. 2, p. 85–87, 2015.

- [114] BROUSSE, T.; BELANGER, D.; LONG, J. W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? **Journal of the Electrochemical Society**, v. 162, n. 5, p. A5185–A5189, 2015.
- [115] WINTER, M.; BRODD, R. J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4245–4269, 2004.
- [116] WANG, G.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, n. 2, p. 797–828, 2012.
- [117] JOHNSTON ET AL. J. Phys. Chem. Solids. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 7, n. 1, 1958.
- [118] DELMAS, C. ET AL. 17 117 (1982). **Mater. Res. Bull.**, v. 17, n. 117, 1982.
- [119] GRIER, D.; MCCARTHY, G. North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA. ICDD Grant-in-Aid. 1991.
- [120] ROSSEN, E.; REIMERS, J.; DAHN, J. Synthesis and electrochemistry of spinel LT-LiCoO₂. **Solid State Ionics**, v. 62, n. 1–2, p. 53–60, 1993.
- [121] ABREU GONÇALVES, M. C. et al. Chemical recycling of cell phone Li-ion batteries: Application in environmental remediation. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 40, p. 144–150, 2015.
- [122] MENDOZA, L. et al. Raman evidence of the formation of LT-LiCoO₂ thin layers on NiO in molten carbonate at 650°C. **Applied Surface Science**, v. 225, n. 1–4, p. 356–361, 2004.
- [123] HUANG, W.; FRECH, R. Vibrational spectroscopic and electrochemical studies of the low and high temperature phases of LiCo_{1-x}MxO₂ (M = Ni or Ti). **Solid State Ionics**, v. 86–88, n. 96, p. 395–400, 1996.
- [124] GROSS, T.; HESS, C. Raman diagnostics of LiCoO₂ electrodes for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 256, p. 220–225, 2014.
- [125] RULL, F. et al. Spectroscopic Raman study of sulphate precipitation sequence in Rio Tinto mining district (SW Spain). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 11, p. 6783–6792, 2014.
- [126] CHEN, K.; SUN, C.; XUE, D. Morphology engineering of high performance binary oxide electrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 2, p. 732–750, 2015.
- [127] CHEN, K.; SONG, S.; XUE, D. Beyond graphene: materials chemistry toward high performance inorganic functional materials. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 6, p. 2441–2453, 2015.
- [128] JANG, Y. IL et al. Electrochemical and electron microscopic characterization of

thin-film LiCoO₂ cathodes under high-voltage cycling conditions. **Journal of Power Sources**, v. 119–121, p. 295–299, 2003.

[129] CHOI, S. H.; KIM, J.; YOON, Y. S. A TEM study of cycled nano-crystalline HT-LiCoO₂ cathodes for rechargeable lithium batteries. **Journal of Power Sources**, v. 135, n. 1–2, p. 286–290, 2004.

[130] WANG, H. et al. Electron microscopic characterization of electrochemically cycled LiCoO₂ and Li(Al,Co)O₂ battery cathodes. **Journal of Power Sources**, v. 81–82, p. 594–598, 1999.

[131] SHIM, J. H. et al. Facial-shape controlled precursors for lithium cobalt oxides and the electrochemical performances in lithium ion battery. **Journal of Power Sources**, v. 274, p. 659–666, 2015.

[132] CHO, T. H. et al. Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O₂ prepared by carbonate co-precipitation method. **Journal of Power Sources**, v. 142, n. 1–2, p. 306–312, 2005.

[133] GAO, T. et al. Effect of particle size and crystallinity on the charge and discharge property of layered LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 680, p. 694–700, 2016.

[134] YANG, J. et al. LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ hierarchical nanorods as high-capacity cathode materials for Li-ion batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 698, p. 714–718, 2017.

[135] LIU, Y. et al. High performance of LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ positive electrode boosted by ordered three-dimensional nanostructures. **Journal of Power Sources**, v. 206, p. 230–235, 2012.

[136] LI, W.; REIMERS, J.; DAHN, J. In situ X-ray diffraction and electrochemical studies of Li_{1-x}NiO₂. **Solid State Ionics**, v. 67, p. 123–130, 1993.

[137] YONCHEVA, M. et al. Effect of the synthesis procedure on the local cationic distribution in layered LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 475, n. 1–2, p. 96–101, 2009.

[138] MAKIMURA, Y.; OHZUKU, T. Lithium insertion material of LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂ for advanced lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 119–121, p. 156–160, 2003.

[139] YONCHEVA, M. et al. Electrochemical performance and local cationic distribution in layered LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂ electrodes for lithium ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 6, p. 1694–1701, 2009.

[140] SOOMRO, R. A. et al. Development of sensitive non-enzymatic glucose sensor using complex nanostructures of cobalt oxide. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 34, p. 373–381, 2015.

[141] PISOSCHI, A. M. et al. Electrochemical methods for ascorbic acid determination. **Electrochimica Acta**, v. 121, p. 443–460, 2014.

[142] HOA, L. T.; CHUNG, J. S.; HUR, S. H. A highly sensitive enzyme-free glucose sensor based on Co₃O₄nanoflowers and 3D graphene oxide hydrogel fabricated via hydrothermal synthesis. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 223, p. 76–82, 2016.